

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1976

04.76.20

PMM/A-212

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

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

TECNICAS DE MICROANALISIS

Héctor Espejo, Tulio Palacios y Marta C. Ruch de Berruezo

Buenos Aires-Argentina
1976

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

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

TECNICAS DE MICROANALISIS

Héctor Espejo, Tulio Palacios y Marta C. Ruch de Berruezo

INTRODUCCION

En todo método de análisis de materiales es posible distinguir dos partes: a) la puesta en evidencia de un elemento químico dosado a partir de la observación de una de las propiedades distinguibles perfectamente entre las de todos los demás elementos componentes, denominándose a esta técnica "separación" y b) otra forma es su "medición" directa.

La Física se introduce muy fuertemente en estos dos conceptos de análisis y todos los fenómenos físicos pueden "a priori" ser utilizados siendo ambas técnicas muy extendidas en la actualidad.

Una clasificación es la indicada en la Tabla I y dentro de los tipos de análisis posibles vamos a dedicar estas notas a una parte de la espectrofotometría de rayos "X".

PRINCIPIO GENERAL DEL METODO

Existe una analogía con la espectrofotometría de emisión óptica pero en este caso cuando un material es excitado por una radiación de alta energía como ser, electrones acelerados o una radiación primaria de RX, los átomos constituyentes del volumen irradiado emiten radiaciones electromagnéticas en el dominio de los RX.

Para entender la terminología hoy vulgarmente utilizada digamos que cuando la excitación es provocada por electrones acelerados el efecto resultante es la producción de RX en forma directa lo que nos interesa pero si excitamos con RX primarios el efecto a estudiar se denomina de fluorescencia si es a su vez que nos interesan los RX producidos.

Cada elemento presente en la muestra puede, si la excitación es conveniente emitir RX de diferentes longitudes de onda características.

Los espectros de rayos X son más simples que los ópticos y no comprenden más que algunas rayas denominadas K, L, M, etc.

La Fig. 1, muestra una configuración del átomo de Uranio ($Z = 92$) y todas las posibles transiciones para que se dé lugar el espectro de RX completo de dicho elemento.

BEARDEN (1), ha clasificado últimamente los valores de longitudes de onda correspondientes a cada transición junto con la energía crítica de excitación de cada nivel electrónico para todos los elementos de la tabla periódica. En la Tabla II se dan ejemplos de dicha clasificación.

Para cada raya de cada serie, la longitud de onda varía regularmente en función del número atómico Z del elemento emisor regido por la ley fundamental de MOSELEY

$$\frac{1}{\lambda} = k (\bar{z} - a)^2 \quad (1)$$

Siendo

λ = longitud de onda

\bar{z} = Número atómico

donde k y a son valores que dependen de Z .

Con respecto a la intensidad de la radiación emitida ésta es función de la concentración presente en el material analizado. Es por ello que el análisis de intensidades es una técnica interesante para efectuar tanto análisis cuali como cuantitativos.

Igual que en la espectrofotometría óptica, la interpretación de todos estos fenómenos se hace a partir del conocimiento de la estructura atómica.

Bajo la influencia del impacto de un electrón rápido (o bien de una Radiación "X" primaria), es factible arrancar un electrón de las capas profundas del átomo y el "vacío" así creado puede ser llenado por otro electrón de capas menos profundas es decir de energías más elevadas y la recombinación se efectúa sucesivamente para mantener la neutralidad eléctrica del átomo.

La diferencia de energías entre la capa de partida del electrón y de llegada provoca la emisión de un "quantum" de radiación electromagnética que responde a la ley de PLANK.

$$\omega_1 - \omega_2 = h\nu = h \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \nu \quad (2)$$

Siendo ν = frecuencia de la radiación electromagnética.

λ = longitud de onda de la radiación emitida

ν = velocidad de la radiación en el medio.

En todos los casos las diferencias de energías son considerables y la emisión tiene lugar en el espectro electromagnético precisamente en la región de los rayos X (longitudes de onda comprendidas entre $0,1 \text{ \AA}$ y 25 \AA , siendo 1 \AA igual a 10^{-10} metros)

Se denominan series K, L, M, etc., correspondientes a los saltos de electrones que terminan en las capas K (la más cercana al núcleo), L ó M respectivamente y los subíndices que se indican en la tabla II corresponden a los subniveles de cada una de las capas electrónicas.

Dentro del campo de la espectrofotometría de rayos "X" en forma directa dedicaremos estas notas a un método conocido normalmente como "Microanálisis por sonda electrónica" desarrollado originalmente en 1951 por el profesor R. CASTAING (2) en Francia (y simultáneamente en Rusia por BOROVSKII) y que se ha divulgado comercialmente por distintas empresas en el mundo.

Existen luego de 25 años de utilización varias versiones más o menos sofisticadas dedicadas a análisis particulares.

LA MICROSONDA - Generalidades.

La Microsonda electrónica o llamada también "sonda de Castaing", permite un análisis prácticamente puntual de composición química (volumen aproximado un micrón cúbico) enviando un haz de electrones muy fino de diámetro un micrón mínimo, sobre un anticátodo que es precisamente la muestra a analizar.

Los rayos "X" emergentes (veremos más adelante que no son los engendrados) son analizados en espectrómetros a cristal, monocromatizan las radiaciones emitidas y por detectores dispuestos de manera precisa se consigue obtener señales eléctricas proporcionales a las intensidades de RX.

Estos espectrómetros están puestos bajo vacío (10^{-4} Torr aprox.) para poder utilizar también los rayos "X" de gran longitud de onda (es decir de bajo número atómico).

Un juego de cristales analizadores se pueden elegir para lograr monocromatizar toda la gama de RX posibles a fin de detectar cualquier elemento de la tabla periódica.

La Tabla III, indica la serie más común de cristales utilizados y sus respectivos parámetros de red.

Un sistema de barrido análogo al utilizado en Televisión, permite al haz electrónico analizador recorrer sucesivamente todos los puntos de un área bien definida de la muestra el cual se pone en sincronismo con el movimiento del haz de un osciloscopio. La intensidad de este haz es en cada punto modulada siguiendo la concentración del elemento en la muestra dado por los impulsos de RX del espectrómetro correspondiente y se obtiene sobre la pantalla una imagen de distribución del

área barrida tal como se observa en la fig.2.-

Para poder localizar fácilmente sobre la muestra la región examinada lleva el equipo normalmente un microscopio óptico que permite ver la posición del haz analizador ó bien la muestra.

Se pueden igualmente utilizar: a) los electrones absorbidos por la muestra, b) los electrones retrodifundidos y c) los electrones secundarios emitidos y lograr así diferentes imágenes sobre el osciloscopio representativas de la región analizada.

Las aplicaciones de la microsonda son muy numerosas e incluyen investigaciones y trabajos de rutina sobre todo tipo de material en estado sólido.

A partir de esta breve introducción presentaremos la descripción del método en detalle y la secuencia que generalmente se sigue para efectuar trabajos de análisis tanto cuali como cuantitativos.

Referencias:

- (1) - BEARDEN, J.A. - "X-ray wavelengths and X-ray atomic Energy levels" - The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland. NSRDS-NBS 14, 1967.-
- (2) - CASTAING, R. - Tesis Université de Paris - Publication ONERA N° 55, 1951.-

T A B L A I

PRINCIPALES METODOS FISICOS DE ANALISIS.

A) Haciendo intervenir fenómenos ópticos.

1) Espectrofotometría de emisión óptica.

- arco o chispa.
- llama
- (laser)

2) Espectrofotometría de rayos "X".

- fluorescencia de rayos X.
- Emisión directa de rayos X.

3) Espectrofotometría de absorción.

4) Espectrofotometría de absorción atómica.

B) Haciendo intervenir las propiedades derivadas de una variación de masa.

1) Espectrometría de masa.

C) Métodos donde intervienen fenómenos electro-químicos.

- Potenciometría.
- Amperometría.
- Polarografía.
- Culombimetría.

D) Métodos donde intervienen fenómenos eléctricos.

- Conductividad.

E) Haciendo intervenir fenómenos nucleares

- Radioactivación.

F) Por cambios de fase

- Precipitación.
- Intercambio iónico.
- Cromatografía.
- Extracción por solventes.

TABLE V. X-ray wavelengths in Å* units and in keV. The probable error (p.e.) is the error in the last digit of wavelength. Designation indicates both conventional Siegbahn notation (if applicable) and transition, e.g., $\beta_1 L_{II}M_{IV}$ denotes a transition between the L_{II} and M_{IV} levels, which is the $L\beta_1$ line in Siegbahn notation.

Designation	Å*	p.e.	keV	Å*	p.e.	keV	Designation	Å*	p.e.	keV	Å*	p.e.	keV						
3 Lithium						4 Beryllium						19 Potassium (Cont.)				20 Calcium (Cont.)			
αKL	228.	1	0.0543	114.	1	0.1085	$\eta L_{II}M_I$	47.24	2	0.2625	40.46	2	0.3064						
5 Boron						6 Carbon						β_1			35.94	2	0.3449		
αKL	67.6	3	0.1833	44.7	3	0.277	$l L_{III}M_I$	47.74	1	0.25971	40.96	2	0.3027						
7 Nitrogen						8 Oxygen						$\alpha_{1,2} L_{III}M_{IV,V}$			36.33	2	0.3413		
αKL	31.6	4	0.3924	23.62	3	0.5249	$M_{II,III}N_I$	692	9	0.0179	525.	9	0.0236						
9 Fluorine						10 Neon						21 Scandium				22 Titanium			
$\alpha_{1,2} KL_{II,III}$	18.32	2	0.6768	14.610	3	0.8486	$\alpha_2 KL_{II}$	3.0342	1	4.0861	2.75216	2	4.50486						
βKM				14.452	5	0.8579	$\alpha_1 KL_{III}$	3.0309†	1	4.0906	2.74851	2	4.51084						
11 Sodium						12 Magnesium						$\beta_{1,2} KM_{II,III}$			2.51391	2	4.93181		
$\alpha_{1,2} KL_{II,III}$	11.9101	9	1.0410	9.8900	2	1.25360	$\beta_3 KM_{IV,V}$	2.7796	2	4.4605	2.4985	2	4.9623						
βKM	1.575	2	1.0711	9.521	2	1.3022	$\eta L_{II}M_I$	2.7634	3	4.4865	30.89	3	0.4013						
$L_{II,III}M$	407.1	5	0.03045	251.5	5	0.0493	$\beta_1 L_{II}M_{IV}$	35.13	2	0.3529	27.05	2	0.4584						
$L_1L_{II,III}$	376	1	0.0330	317	1	0.0392	$\beta_1 L_{III}M_{IV}$	31.02	2	0.3996	31.36	2	0.3953						
13 Aluminum						14 Silicon						$\alpha_{1,2} L_{III}M_{IV,V}$			27.42	2	0.4522		
$\alpha_1 KL_{II}$	8.34173	9	1.48627	7.12791	9	1.73938	23 Vanadium				24 Chromium								
$\alpha_1 KL_{III}$	8.33934	9	1.48670	7.12542	9	1.73998	$\alpha_2 KL_{II}$	2.50738	2	4.94464	2.293606	3	5.40551						
βKM	7.960	2	1.5574	6.753	1	1.8359	$\alpha_1 KL_{III}$	2.50356	2	4.95220	2.28970	2	5.41472						
$L_{II,III}$	171.4	5	0.0724	135.5	4	0.0915	$\beta_{1,2} KM_{II,III}$	2.28440	2	5.42729	2.08487	2	5.94671						
$L_1L_{II,III}$	290.	1	0.0428				$\beta_3 KM_{IV,V}$	2.26951	6	5.4629	2.07087	6	5.9869						
15 Phosphorus						16 Sulfur						$\beta_{3,4} L_{I}M_{II,III}$			18.96	2	0.654		
$\alpha_2 KL_{II}$	6.160 ¹	1	2.0127	5.37496	8	2.30664	$\eta L_{II}M_I$	21.19 [†]	9	0.585	24.30	3	0.5102						
$\alpha_1 KL_{III}$	6.157 [†]	1	2.0137	5.37216	7	2.30784	$\beta_1 L_{II}M_{IV}$	27.34	3	0.4535	21.27	1	0.5828						
βKM	5.796	2	2.1390				$\beta_1 L_{III}M_{IV}$	23.88	4	0.5192	24.78	1	0.5003						
$\beta_1 KM$				5.0316	2	2.4640	$l L_{III}M_I$	27.77	1	0.4465	21.64	3	0.5728						
$\beta_2 KM$				5.0233	3	2.4681	$\alpha_{1,2} L_{III}M_{IV,V}$	24.25	3	0.5113	309.	9	0.040						
$L_{II,III}M$	103.8	4	0.1194				$M_{II,III}M_{IV,V}$	337.	9	0.037									
$l, \gamma L_{II,III}M_I$				83.4	5	0.1487	25 Manganese				26 Iron								
17 Chlorine						18 Argon						$\alpha_2 KL_{II}$			1.939980	9	6.39084		
$\alpha_2 KL_{II}$	4.7307	1	2.62078	4.19474	5	2.95563	$\alpha_1 KL_{III}$	2.10578	2	5.88765	1.936042	9	6.40384						
$\alpha_1 KL_{III}$	4.7278	1	2.62239	4.19180	5	2.95770	$\alpha_1 KL_{III}$	2.101820	9	5.89875	1.75661	2	7.05798						
βKM	4.4034	3	2.8156				$\beta_{1,2} KM_{II,III}$	1.91021	2	6.49045	1.7442	1	7.1081						
$\beta_{1,2} KM_{II,III}$				3.8860	2	3.1905	$\beta_3 KM_{IV,V}$	1.8971	1	6.5352	15.65	2	0.792						
$\eta L_{II}M_I$	67.33	9	0.1841	55.9 [†]	1	0.2217	$\beta_{3,4} L_{I}M_{II,III}$	17.19	2	0.721	19.75	4	0.628						
$l L_{III}M_I$	67.90	9	0.1826	56.3 [†]	1	0.2201	$\eta L_{II}M_I$	21.85	2	0.5675	17.26	1	0.7185						
19 Potassium						20 Calcium						$\beta_1 L_{II}M_{IV}$			20.15	1	0.6152		
$\alpha_2 KL_{II}$	3.7445	2	3.3111	3.36166	3	3.68809	$l L_{III}M_I$	22.29	1	0.5563	17.59	2	0.7050						
$\alpha_1 KL_{III}$	3.7414	2	3.3138	3.35839	3	3.69168	$\alpha_{1,2} L_{III}M_{IV,V}$	19.45	1	0.6374	243.	5	0.051						
$\beta_{1,2} KM_{II,III}$	3.4539	2	3.5896	3.0897	2	4.0127	$M_{II,III}M_{IV,V}$	273.	6	0.045									
$\beta_3 KM_{IV,V}$	3.4413	4	3.6027	3.0746	3	4.0325	27 Cobalt				28 Nickel								
							$\alpha_2 KL_{II}$	1.792850	9	6.91530	1.661747	8	7.46089						
							$\alpha_1 KL_{III}$	1.788955	9	6.93032	1.657910	8	7.47815						
							$\beta_{1,2} KM_{II,III}$	1.62079	2	7.64943	1.500135	8	8.26466						
							$\beta_3 KM_{IV,V}$	1.60891	3	7.7059	1.48862	4	8.3286						
							$\beta_{3,4} L_{I}M_{II,III}$	14.31	3	0.870	13.18	1	0.941						
							$\eta L_{II}M_I$	17.87	3	0.694	16.27	3	0.762						
							$\beta_1 L_{II}M_{IV}$	15.666	8	0.7914	14.271	6	0.8688						
							$l L_{III}M_I$	18.292	8	0.6778	16.693	9	0.7427						
							$\alpha_{1,2} L_{III}M_{IV,V}$	15.972	6	0.7762	14.561	3	0.8515						
							$M_{II,III}M_{IV,V}$	214.	6	0.058	190.	2	0.0651						

T A B L E III

Table 5—Diffracting Crystals for Use in Wavelength Dispersive Spectrometers

Crystal designation and/or crystal name	Reflecting planes	2d spacing (Å)	Approximate useful wavelength coverage in Å	Intensity performance relative to Mica
LiF-lithium fluoride	420	1.78	down to 0.2	
Topaz	303	2.712	-2.5	4.3
SiO ₂ -quartz	20 $\bar{2}$ 3	2.75	-2.2	2.8
LiF-lithium fluoride	220	2.848		
LiF*-lithium fluoride	200	4.0267	-3.8	12.8
Al-aluminum	100	4.049	0.8-4.3	20.0
SiO ₂ -quartz	11 $\bar{2}$ 0	4.903	0.8-4.7	1.4
NaCl-sodium chloride	200	5.640	0.9-5.3	15.1
Calcite	104	6.07	1.0-5.7	4.9
ADP-ammonium dihydrogen phosphate	112	6.14	1.0-5.7	
Si-silicon	111	6.2706		
Fluorite		6.2	1.1-5.8	4.1
Ge-germanium	111	6.532	1.1-6.0	6.6
SiO ₂ *-quartz	10 $\bar{1}$ 1 -	6.6862	1.1-6.3	5.3
C-pyrolytic graphite	002	6.70		
ADP-ammonium dihydrogen phosphate	200	7.50	1.2-7.3	
SiO ₂ *-quartz	10 $\bar{1}$ 0 -	8.492	1.4-8.1	1.5
PET* pentaerythritol	002 -	8.74	1.4-8.3	11.8
EDDT-ethylene diamine d-tartrate	020	8.808	1.4-8.3	7.4
ADP*-ammonium dihydrogen phosphate	101 -	10.642	1.8-10.3	3.5
SHA-sorbitol hexaacetate	110	13.98		
Gypsum	020	15.2	2.6-15.0	1.9
BiTitanate		16.40	-16.0	
Ammonium tartrate		14.2		0.2 ^a
Ammonium citrate		14.7		0.2 ^a
Mica*-muscovite	002	19.84	3.3-19.4	1.0
TLAP-thallium acid phthalate	10 $\bar{1}$ 0	25.9		
RAP-rubidium acid phthalate		26.121	2.0-18.3	
KAP*-potassium acid phthalate	10 $\bar{1}$ 0 -	26.632	4.5-25.4	6.4
Penninite		28.6		0.2
Chlor-clinocllore	0001	28.392	5. -27.4	0.4
Fe-Mg layered ^b		60	8.3-23.7	
OHM-octadecyl hydrogen maleate		63.5		0.4
Llaur-lead laurate		70	-67	15 ^a
LTD ^c -lead tetradecanoate		80		
Lmyr-lead myristate		80.5	18-71	
OAO-dioctadecyl adipate		93.8		
OHS-octadecyl hydrogen succinate		96.9		
LSD-lead stearate decanoate		100	17-94	15 ^a
LOD*-lead octadecanoate		100	17-94	10.7
Fe-Mg layered ^d		104		
LTE ^c -lead tetracosanoate		126		
Llign*-lead lignocerate		130	26-120	4 ^a
Lcer-lead cerotate		140	31-124	
LTC ^c -lead triacontanoate		156		
Lmel-lead melissate		160	35-140	

*Indicates the crystals that have been commonly used in electron probe analysis.

a) Relative intensity related to mica at 13.3 Å by Henke and Lent (Ref. 56); b) 130 alternating layers each of Fe(14Å) and Mg(16Å); c) pseudo-crystal produced by Biodynamics Research Corp., Rockville, Maryland; d) 100 alternating layers each of Fe(13Å) and Mg(39Å).

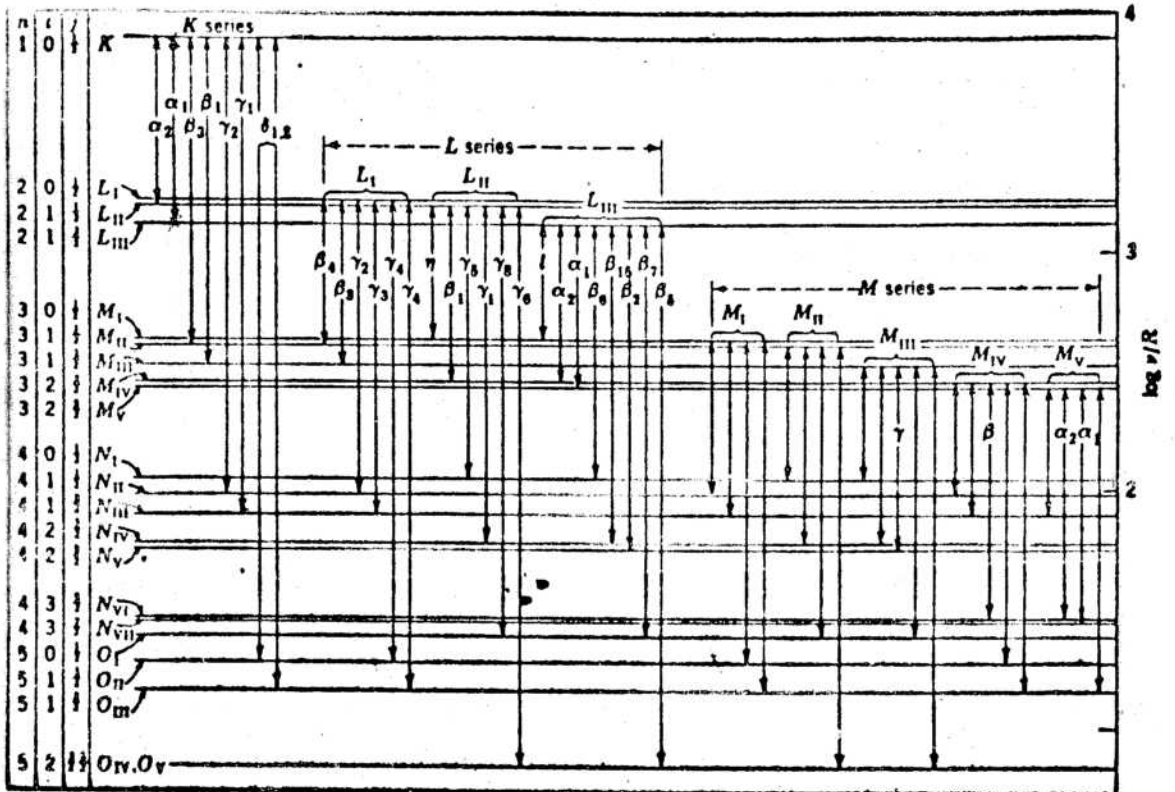


Fig.1- Espectro de Rayos "X"
Atomo de Uranio.

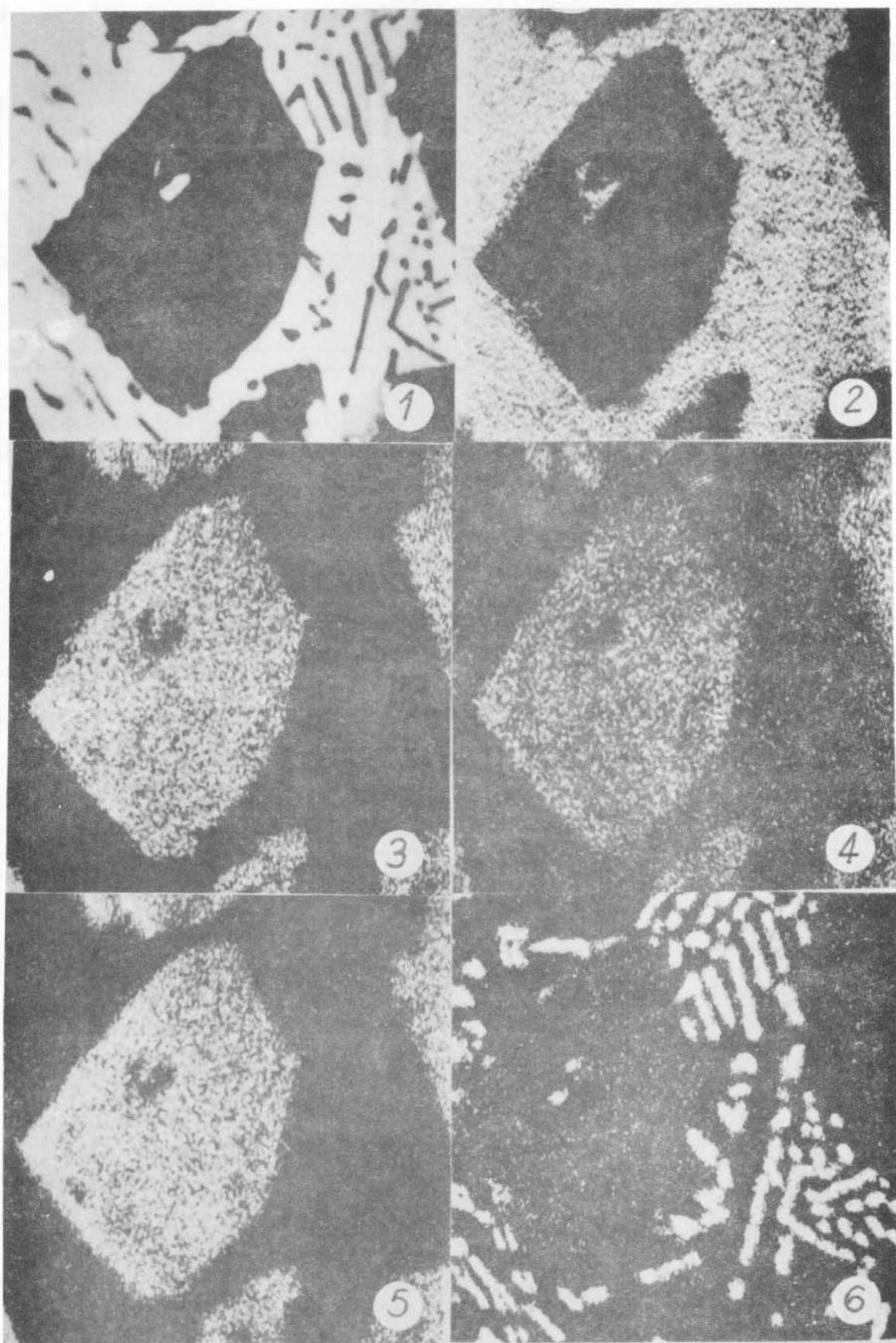


Fig.2.- Imagenes típicas de la Microsonda Electrónica. Distribución de Al,U,Si,Zr y Fe en una dirección Al-U. Cada imagen representa una región de 300 x 300 micrones. (Trabajo realizado en CNEA)

MICROANÁLISIS POR SONDA ELECTRONICA : DESCRIPCIÓN.

1-1) DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO.

El resultado de la interacción de un haz de electrones excitados en una muestra es la emisión de diferentes partículas y radiaciones a partir de la ionización de un volumen de materia tal como se vé en la Fig. 1 (de Ref.1).-emitiéndose:

1) Rayos X : espectro continuo y espectro característico.

La Fig. 2, muestra un espectro típico de rayos X.

2) Radiaciones ultravioleta, visible e infraroja. Se llama catodoluminiscencia a la emisión cuya longitud de onda está comprendida en el espectro visible, etc.

3) Electrones (secundarios de energías menores de 40 ev, retrodifundidos y absorbidos).

Además de estas emisiones se produce calor en el punto de impacto del haz, que es disipado en la muestra por conducción. En el caso de muestras delgadas, algunos electrones son transmitidos a través de las mismas.

Distintos elementos químicos tienen diferentes espectros característicos de rayos X, de manera que de su análisis puede obtenerse para una muestra incógnita dada, información tanto cuali como cuantitativa de la composición del volumen excitado.

Dicho volumen es aproximadamente como se vió en la Fig.1, función directa del potencial de excitación del haz de electrones como del potencial crítico de la raya analizada. La penetración de los electrones puede ser calculada por una fórmula propuesta por CASTAING (2) de la siguiente manera:

$$Z_m = 33 \cdot 10^{-3} \left(E_0^{1,7} - E_x^{1,7} \right) \cdot \frac{A}{\rho Z} \quad (1)$$

en la que:

Z_m penetración en micrones

- E_0 Potencial de aceleración de los electrones. (Kev)
 E_x Potencial crítico de excitación de la raya característica de interés. (Kev)
 A Peso atómico
 Z número atómico
 ρ densidad (gramos/cm³)

El análisis espectral se hace mediante un espectrómetro a cristal monocromatizador que es capaz de separar cada raya característica presente. La Fig. 3, muestra un esquema básico del método.

Supongamos ahora que se dispone de espectros patrones para distintos elementos, obtenidos bajo determinadas condiciones experimentales. Una muestra incógnita sometida a las mismas condiciones emitirá espectros similares que pueden compararse con los determinados previamente, obteniendo así información acerca de cuales son los elementos presentes.

La composición de la muestra puede determinarse cuantitativamente con el siguiente concepto.

Supongamos que se desea conocer el porcentaje de un determinado elemento A presente en la muestra. Esta se encuentra en vacío (10^{-6} Torr) acompañada por los patrones. Primeramente ubicamos el haz sobre el patrón A. Se tendrá entonces un espectro de rayos X como el que se mencionó antes y procedemos a monocromatizar la raya $K\alpha_1$, solamente.

Lo importante luego de este paso es poder medir la intensidad de los fotones correspondientes a dicha línea, para lo cual la radiación la hacemos incidir una vez discriminada sobre un contador proporcional y el conteo de impulsos eléctricos a la salida nos permitirá saber que intensidad nos provee la línea excitada en el elemento puro (dichos valores deberán ser corregidos y sobre este tema se hablará más adelante)

Si pasamos de ahora en más a la muestra y efectuamos un proceso totalmente similar, obtendremos la intensidad correspondiente al elemento A, pero por supuesto con otro valor, proporcional en cierta medida a la concentración en que se halla en la muestra.

Para poder generalizar, llamaremos $I_{(A)}$ a la intensidad de rayos X del elemento puro ya corregida e I_A a la intensidad del mismo elemento en la muestra también ya corregida. Por lo tanto como primera aproximación de la composición del elemento A en la muestra se puede establecer que

$$C_m (\%P) = \frac{I_A}{I_{(A)}} \cdot 100 \quad (2)$$

Esta expresión es la conocida primera aproximación de CASTAING (3) y la nomenclatura general utilizada por PHILIBERT (4) para esta cantidad es K_A^Θ indicándola como la concentración experimental del elemento A habiéndose efectuado el análisis de la radiación "emergente" según un ángulo Θ (Fig.3).

El cociente indicado en la expresión (2) no es la composición real que estamos buscando; para hallarla es necesario relacionar las intensidades de rayos X "engendrados" en la muestra y no las emergentes de ella, pero para pasar de las segundas a las primeras, presupone aplicar una de las tantas teorías de correcciones sustentadas por diversos autores, entre ellos: CASTAING (3), PHILIBERT (4,5), DUNCUMB (6), TONG (7), etc.-

Todos ellos, con un formalismo más o menos complejo han logrado desarrollar la conversión del valor "medido" a su valor "corregido". Más adelante se presenta más en detalle una descripción del método de corrección total.

1-2) DESCRIPCION DEL APARATO

El instrumento está compuesto de varios sistemas (La Fig.4) lo muestra sintéticamente):

- a) Sistema de óptica electrónica.
- b) Sistema de óptica convencional.
- c) Sistema de movimiento de la muestra.
- d) Sistema de análisis de rayos X.
- e) Sistema de salidas de información resultante.
- f) Sistemas de automatización (en algunas microsondas modernas)

Detallaremos rápidamente algunas características de estos sistemas:

1) Sistema de óptica electrónica: los electrones emitidos por un filamento son acelerados aplicándoles voltajes entre 5 y 40 Kev. En primera instancia los electrones son confinados a un haz mediante un Wehnelt y son focalizados sobre la muestra por lentes electromagnéticas y diafragmas.

2) Sistema de óptica convencional: el sistema óptico, en general es de visión directa. Coinciden el foco óptico y el del haz de electrones gracias a un ingenioso juego de lentes y espejos.

3) Sistema de movimiento de la muestra: este sistema permite desplazar a la muestra según los ejes X y Y. También existe un movimiento Z que permite poner en foco a la muestra.

4) Sistema de análisis de los rayos X: se consigue con un espectrómetro donde se encuentra el cristal monocromador y el detector proporcional.

5) Sistemas de salida: existen varias formas de obtener la información: a) escalímetro, b) registrador, c) señales a computadora, d) imágenes electrónicas y de rayos X, etc.

REFERENCIAS

- 1) BEAMAN, D.R., ISASI, J.A. "Electron Beam Microanalysis". ASTM Special Tech Publ. 506, 1972 (Pag. 11)
- 2) CASTAING, R. "Advances Electron Physics" 13, 1960, 317.
- 3) CASTAING, R. Tesis 1951.

- 4) PHILIBERT, J. "Aspects quantitatifs de la microanalyse par sonde electronique". J.de Microscopie, Dec.1967.
- 5) PHILIBERT, J. "Analyse quantitative en microanalyse par sonde electronique". IRSID, Serie B 51,1964.
- 6) DUNCUMB, P, REED, S.J.B., "The calculation of the stopping power and backscatter effects in electron probe Microanalysis".Tube Inv. Cambridge 1967.
- 7) TONG, M. "Méthode de correction en Microanalyse".Coloquio de Microanalysis. IRSIB -Saint-Germain-en-Laye. Junio 1968.-

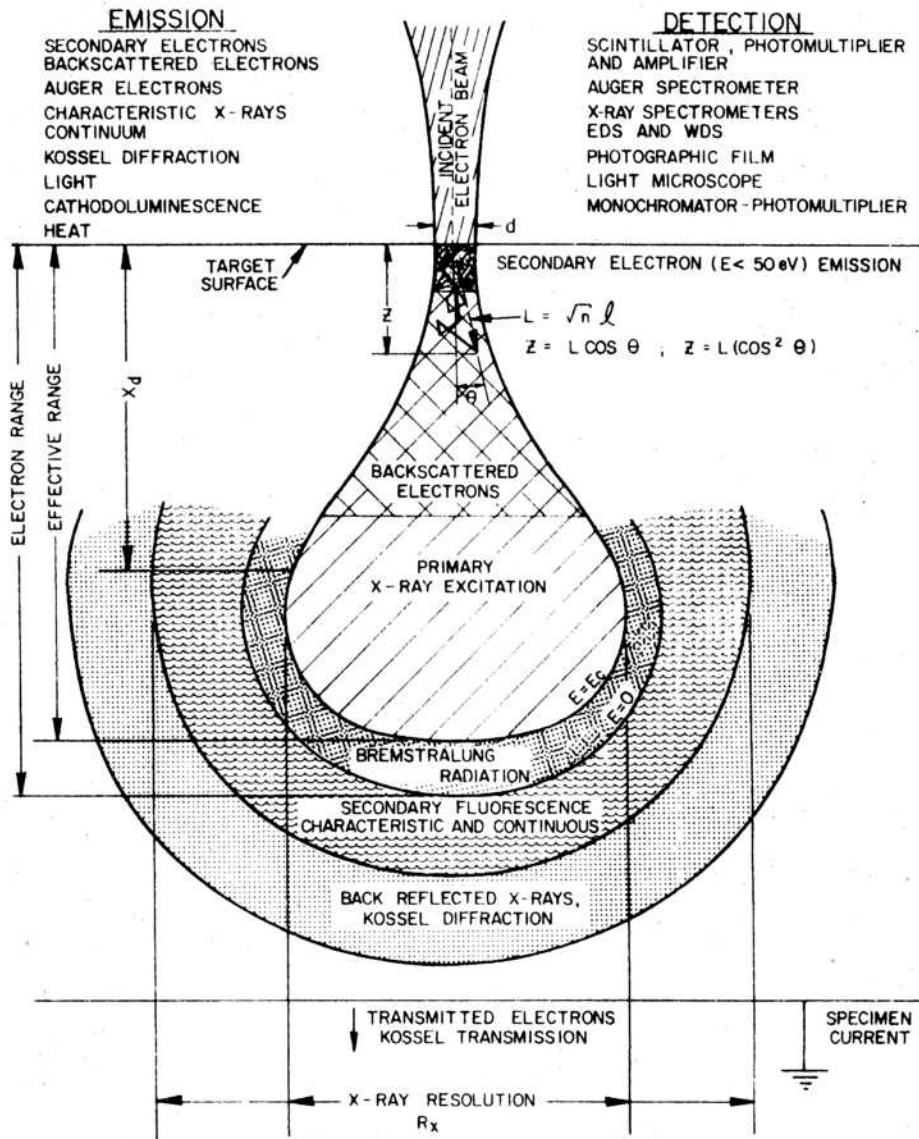
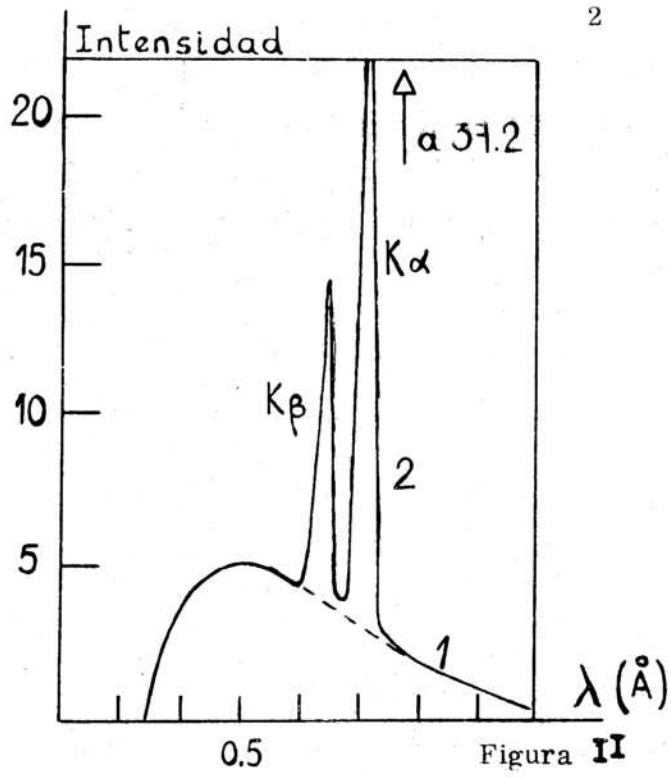


Fig. 12—A schematic representation of the interaction of an electron beam with a solid of moderate to low atomic number. Most of the different signals emitted, their means of detection, and the diameters of the excited volumes from which they originate are shown. L is the mean free path, n the number of events, l the distance traveled between each event, E the average energy of the impinging electron, and X_d the depth where complete electron diffusion occurs.

Fig.1.-



- 1. Espectro continuo
- 2. Espectro característico

Elemento Moliбdeno
(Z = 42)

Figura II

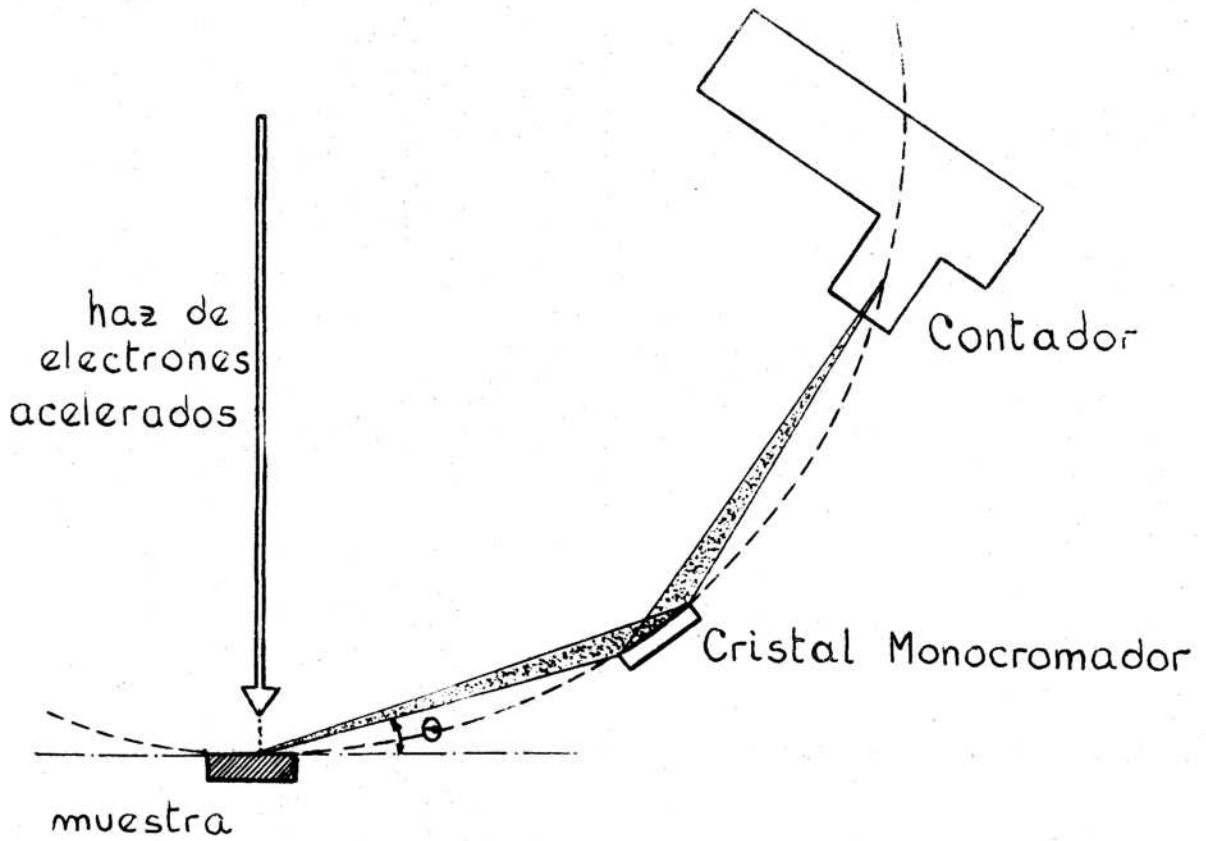


Fig.3.-

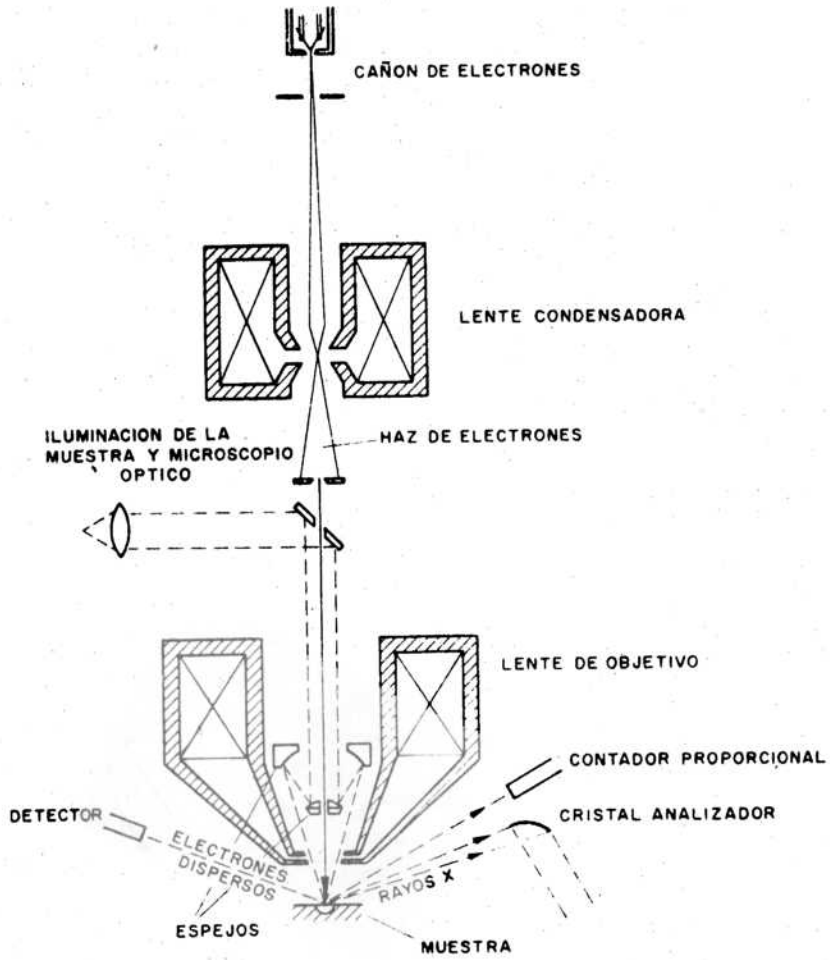


Fig. 4.-

PREPARACION Y ADAPTACION DE LAS MUESTRAS A ANALIZAR, ESPECIFICAMENTE PARA MICROANALISIS POR SONDA ELECTRONICA.

En general, el procedimiento a seguir con las muestras es en la primera etapa, la de seccionarlas a la medida del portamuestras del aparato: si la muestra fuera más pequeña que dicho portamuestras se la deberá incluir en un soporte especial. Es posible encontrar varios tipos diseñados para una gran variedad de muestras.

La probeta ya seccionada a medida como el soporte especial deben permitir su manipulación durante el desbaste y el pulido pues la superficie debe ser plana y libre de rayas.

El montaje en sí sigue el mismo procedimiento que en metalografía clásica, es decir, inclusión en caliente o frío, utilizando plásticos, resinas tipo "Epoxy", etc. Debe tenerse en cuenta el material usado para montar las muestras, pues los resultados del análisis pueden presentar valores falsos (1).

La inclusión en caliente tiene la ventaja de hacerse más rápido pero el inconveniente puede ser que el calor generado llegase a alterar la estructura de la probeta. Por ello es más conveniente incluir en frío aunque se emplee más tiempo.

Son preferibles las resinas eléctricamente conductoras pero si no se cuenta con ellas, es necesario metalizar las muestras a fin de producir una conducción eléctrica superficial a los electrones incidentes.

El pulido en sí comienza normalmente con una abrasión y pulido con papeles de CSi al agua (120 a 600) pasándose luego a las pastas de diamante y alúminas de diferentes granulometrías. Los lubricantes pueden ser distintos dependiente del tipo de probeta bajo análisis.

En el caso de que las muestras fueran pulverulentas se deberá producir un aglomerado con algún tipo de pegamento endurecible y a posteriori seguir con el procedimiento citado.

Las muestras biológicas generalmente son cortes delgados que deben ser metalizados porque no son eléctricamente conductoras y además porque el haz electrónico puede llegar a producir una sobreelevación de temperatura local llegándose a veces a una destrucción total del tejido.

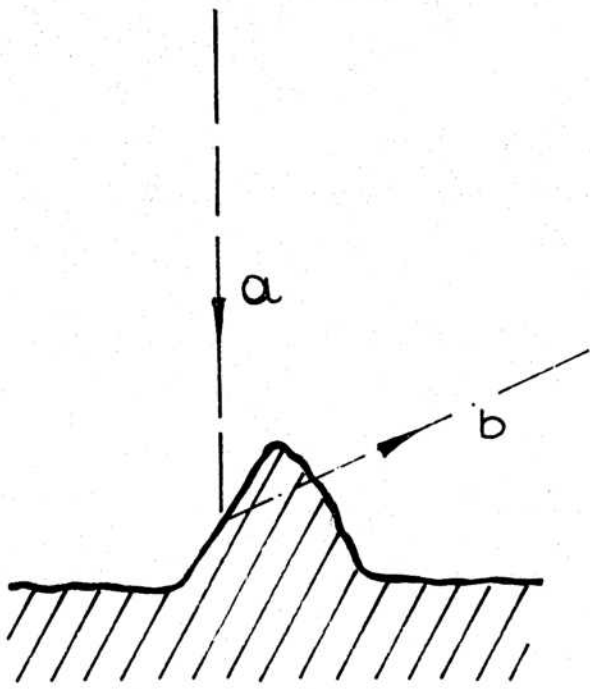
PRECAUCIONES GENERALES

Es de gran importancia, para obtener análisis confiables que la superficie de la muestra bajo estudio sea lo más plana posible porque si ello no fuera así se corre el riesgo que parte de la radiación X sea absorbida por las irregularidades de la topografía como se observa en la Fig.1. Por esta razón no se recomienda en general el pulido tipo electrolítico, pues el ataque preferencial de algunas fases deja irregularidades.

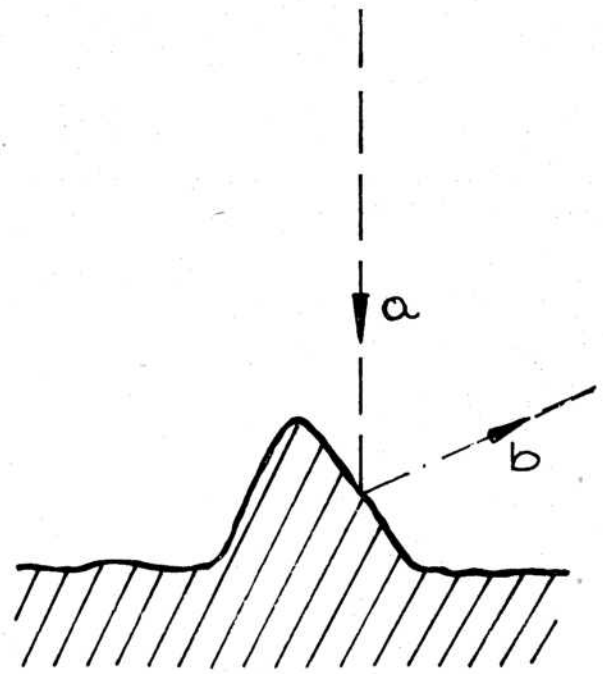
Cuando nos encontramos en presencia de muestras con fases de diferente dureza debemos aumentar las precauciones para evitar efectos topográficos indeseables producidos por el pulido mecánico como en el caso de la figura 2.-

REFERENCIAS

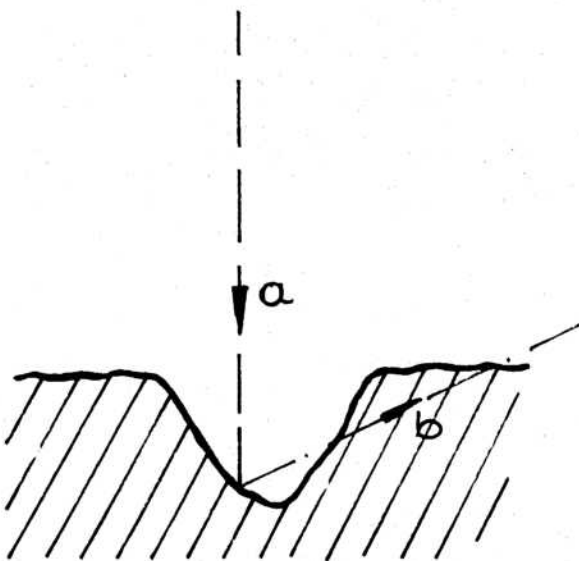
- 1 - PALACIOS, T.- "Pseudoconcentración en muestras analizadas en la microsonda electrónica". Publicación CNEA PMM/I-96 (1970)
"The Metallographic Review" Vol2,Nº1,1973.-



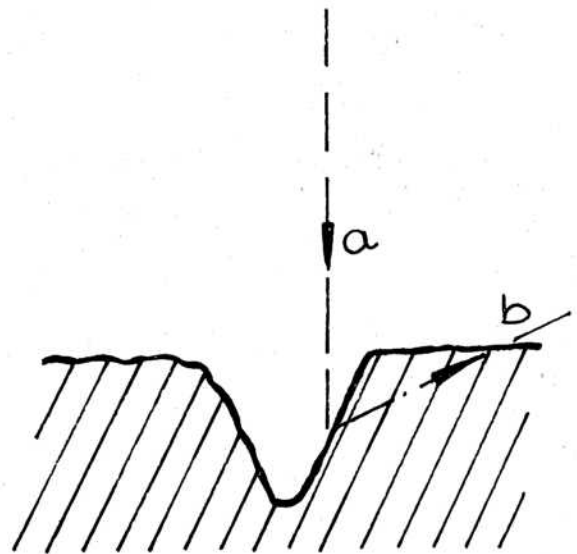
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

Fig. 1 .- Efectos de la Topografía.

a) Electrones incidentes.

b) Rayos "X" emergentes.

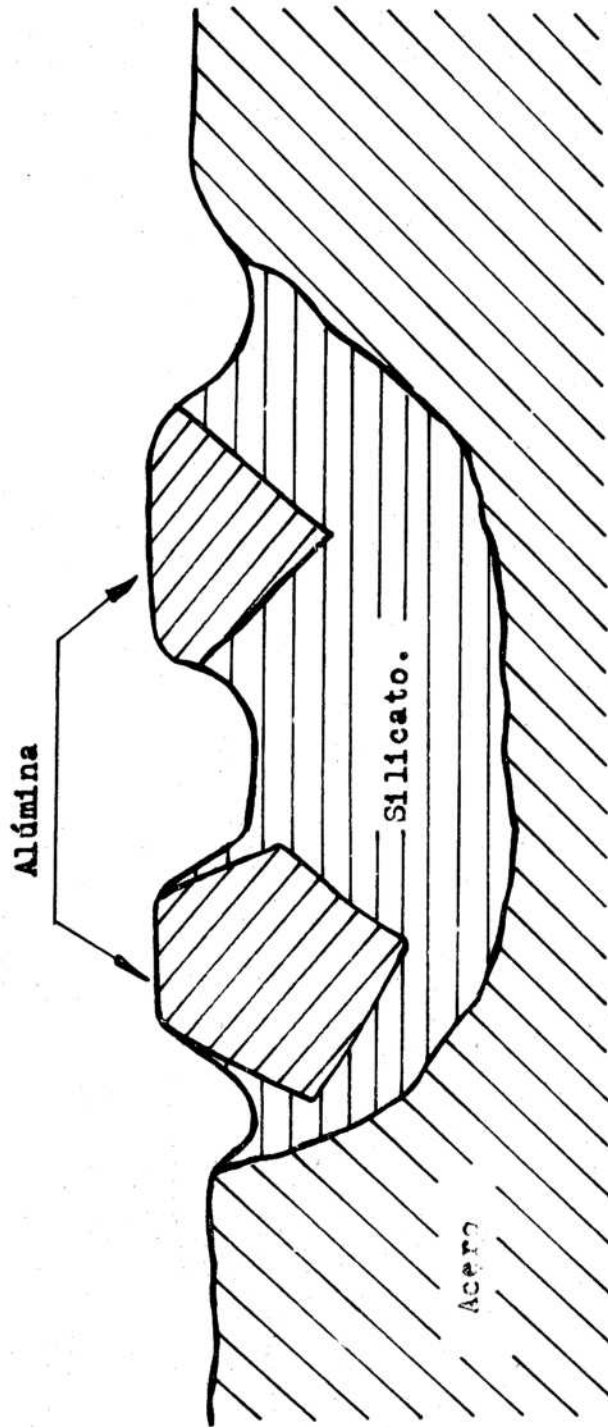


Fig. 2 .-Efectos topográficos producidos durante el pulido de las fases presentes con diferente dureza.

4. CONDICIONES DE OPERACION

Debe tenerse en cuenta en primer lugar la elección de la tensión de aceleración para los electrones. La tensión de aceleración E_0 se elige de acuerdo a la tensión de excitación de la raya característica del elemento a analizar, la relación entre estas tensiones, que llamaremos tasa de excitación:

$$U = \frac{E_0}{E_x}$$

es conveniente tomarla entre 2 y 3. (Ver Espejo y Palacios (1)).

Hasta el elemento de número atómico 36, se utilizan las rayas K y entre éstas las $K\alpha_1$, que son las de mayor intensidad; para los elementos restantes se usan las $L\alpha_1$ y para los muy pesados las $M\alpha_1$, debido a que las tensiones de aceleración del instrumento pueden variar sólo entre 5 y 40 KV normalmente.

Sólo en el caso que rayas de un elemento puedan coincidir o confundirse con las de otro (por ejemplo las $K\alpha$ del V con las $K\beta$ del Ti) es aconsejable trabajar con las rayas $K\beta_1$ o $K\beta_2$ (Ver tabla Bearden).

Otro aspecto a considerar es la elección de la corriente de sonda: es aquélla que se mide en una caja de Faraday y a diferencia de la corriente absorbida por la muestra es constante para todos los elementos y elegida previamente por el operador.

Los límites prácticos de dicha corriente están entre 10 y 100 nA, pues el diámetro del haz de electrones es función de la corriente y si aumentáramos ésta no se obtendrían haces lo suficientemente finos.

Debido al calentamiento producido por el haz se craquean los vapores de aceite de la bomba difusora y éstos se depositan sobre la zona de análisis. Este fenómeno es un inconveniente pues también se excita el carbono de la contaminación y se obtienen resultados falsos, convirtiéndose entonces en otro aspecto a considerar en la utilización práctica del aparato.

Dicho fenómeno puede ser eliminado mediante un dispositivo de anticontaminación consistente en un dedo frío refrigerado con Nitrógeno líquido.

La mancha de contaminación es útil muchas veces para conocer el punto de impacto y el diámetro del haz.

En el caso de muestras no conductoras es necesario metalizar la superficie a analizar a los efectos de hacerla buena conductora, pues de otra manera el haz de electrones carga eléctricamente a las partículas malas conductoras. Estas partículas cargadas negativamente rechazan el haz de electrones y lo hacen inestable. Los elementos usuales para metalizar son: Al, Cu, C, Au, Ag; y deben reunir las siguientes condiciones:

- a) Buen conductor eléctrico
- b) Buen conductor calórico
- c) Poco oxidable
- d) Depositarse en capas muy delgadas
- e) No deben confundirse con los elementos a analizar

Finalmente, debe procurarse que las muestras sean planas debido a que:

- a) El haz debe ser perpendicular a la muestra.
- b) Los rayos X emitidos deben tener camino libre por lo menos en el ángulo de emergencia θ .

REFERENCIAS

- 1 ESPEJO H., y PALACIOS T., "Estudio de Aleaciones por Medio de Microsonda", Publicación CNEA TE 14/77 (1972).

5. CORRECCION DE DATOS EXPERIMENTALES

Generalidades

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, los primeros datos que se obtienen del aparato son los valores de contaje. Ahora bien, cuando el espectrómetro está colocado sobre una línea característica no sólo tomamos la intensidad correspondiente, sino también la del espectro continuo dentro del intervalo que el cristal reflecta, junto con una radiación difusa de otras longitudes de onda. Por otro lado, el conjunto detector-electrónica de contaje tiene una inercia característica, de tal manera que algunos fotones X no son detectados por el contador; el resultado es un contaje menor que el correspondiente a la emisión de la muestra.

A) Corrección del ruido de Fondo

Para independizarnos del problema de la radiación continua y la difusa es necesario descontar el fondo (o "background").

Al efecto, desplazamos el cristal monocromador por delante y atrás del pico de la posición correspondiente a la raya característica (llamémosla θ_0) unos pocos grados ($\delta\theta$) y se mide la intensidad en esa posición (Fig. 1).

Para descontar el fondo restamos del valor medido en la posición θ_0 el promedio de I_1 e I_2 , encontramos:

$$\bar{I}_M' = \bar{I}_M - \frac{I_1 + I_2}{2} \quad (1)$$

B) Corrección de tiempo muerto

La radiación X producida por la muestra que penetra en el contador proporcional a flujo gaseoso, provoca ionizaciones múltiples, por choque con los átomos del gas. Ocurre entonces una avalancha de electrones atraídos por el ánodo que está polarizado y se descarga en él, como un pulso eléctrico medible.

En el instante de la descarga producida por una cadena de ionizaciones, el potencial del detector disminuye y el tiempo en el cual el detector permanece a menor potencial, es decir que cualquiera nueva ionización del gas no dará origen a una avalancha de electrones, se llama "tiempo muerto".

Este fenómeno es más notable cuando la intensidad es alta; Palacios (1) desarrolló un método práctico para medir el tiempo muerto de los contadores de la microsonda, ba-

sándose en el hecho de que a medida que aumenta el número de cuenta medida como función del aumento de la corriente del haz de electrones incidente sobre la muestra, la desviación experimentada con respecto al número verdadero de cuenta, va en aumento. Encontró que:

$$\tau = \frac{\Delta N}{N'(\Delta N + N')} \quad (2)$$

donde

τ : tiempo muerto

N' : número medido de cuenta

N : de N' respecto al valor que se esperaría de existir linealidad entre el número de cuentas y la corriente del haz.

Beaman, Lewis e Isasi (2) ge presentan una recopilación de métodos de medición del tiempo muerto, generizados para diversas técnicas analíticas.

La ec. 2 puede presentarse en otra forma que resulta útil cuando ya se conoce el tiempo muerto del detector. Si llamamos N_v al número verdadero de cuentas (3) obtenemos:

$$N_v = \frac{N'}{1 - \tau N'} \quad (3)$$

Además resulta práctico graficar N_v vs N' para los diferentes tiempos muertos de distintos detectores (Fig. 2).

Cabe hacer notar que siendo la emisión de rayos X un fenómeno aleatorio, los valores N' medidos en iguales intervalos de tiempo en una misma zona no son necesariamente iguales; es necesario entonces realizar más de una medición, tanto en la muestra como en el patrón para tener estadísticas confiables.

Espejo (4) desarrolló un método para calcular la desviación estándar que hay que asimilar al dato de concentración experimental mediante un programa de cálculo por computadora para trabajos rutinarios.

REFERENCIAS

- 1 PALACIOS T., Comunicación interna CNEA.
- 2 BEAMAN D.R., LEWIS R., e ISSASI J.A., V International Congress of X-Ray Optics and Microanalysis, Tubingen, Alemania, Spring Verlag (1969).
- 3 RUARK A.E., y BRUNNER F.E., Physical Revue, 52 (1937).
- 4 ESPEJO H., "Cálculo del Error Estadístico de la Concentración Experimental en Microanálisis por Sonda Electrónica", Publicación CNEA, I-89 (1971).

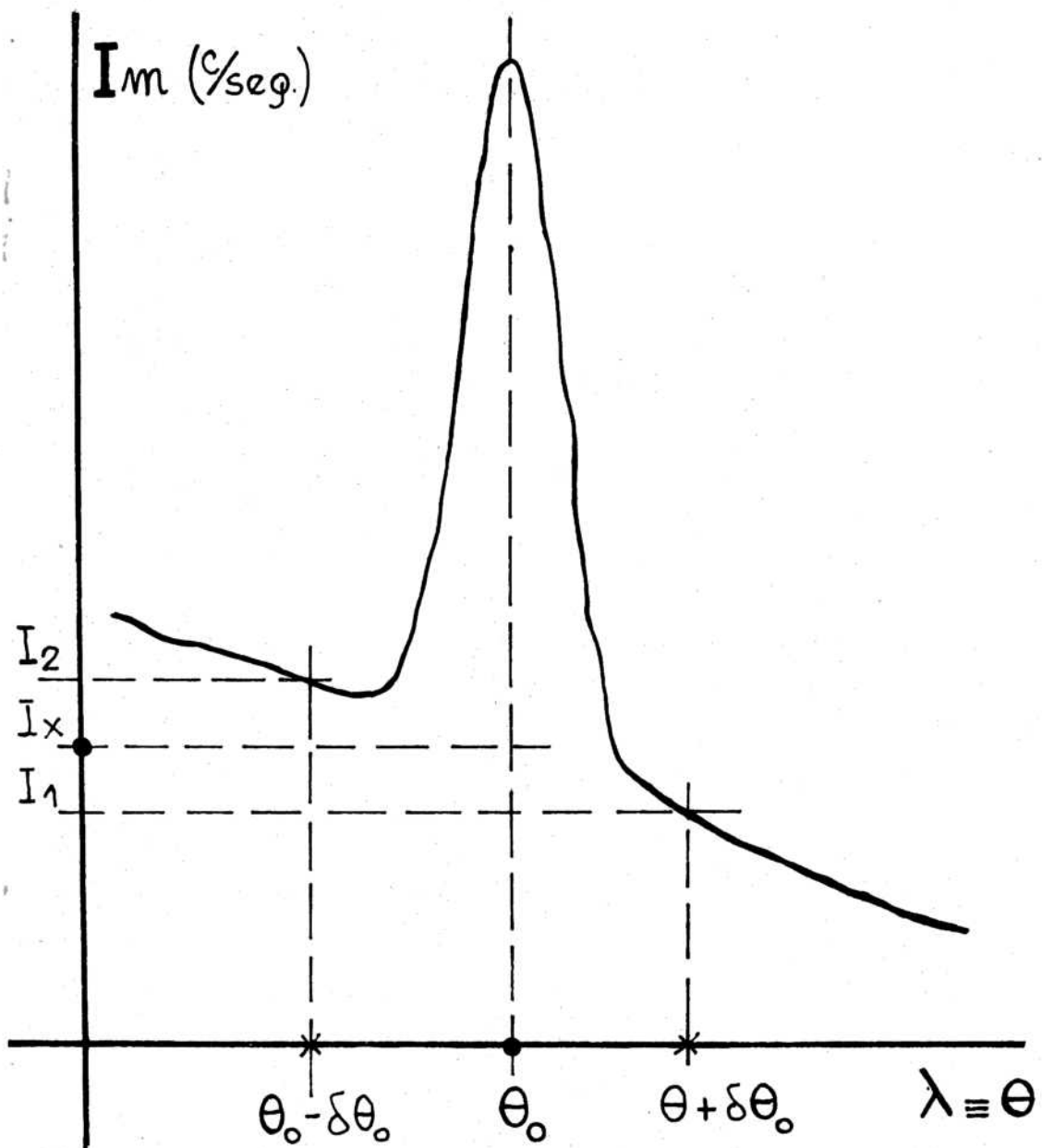
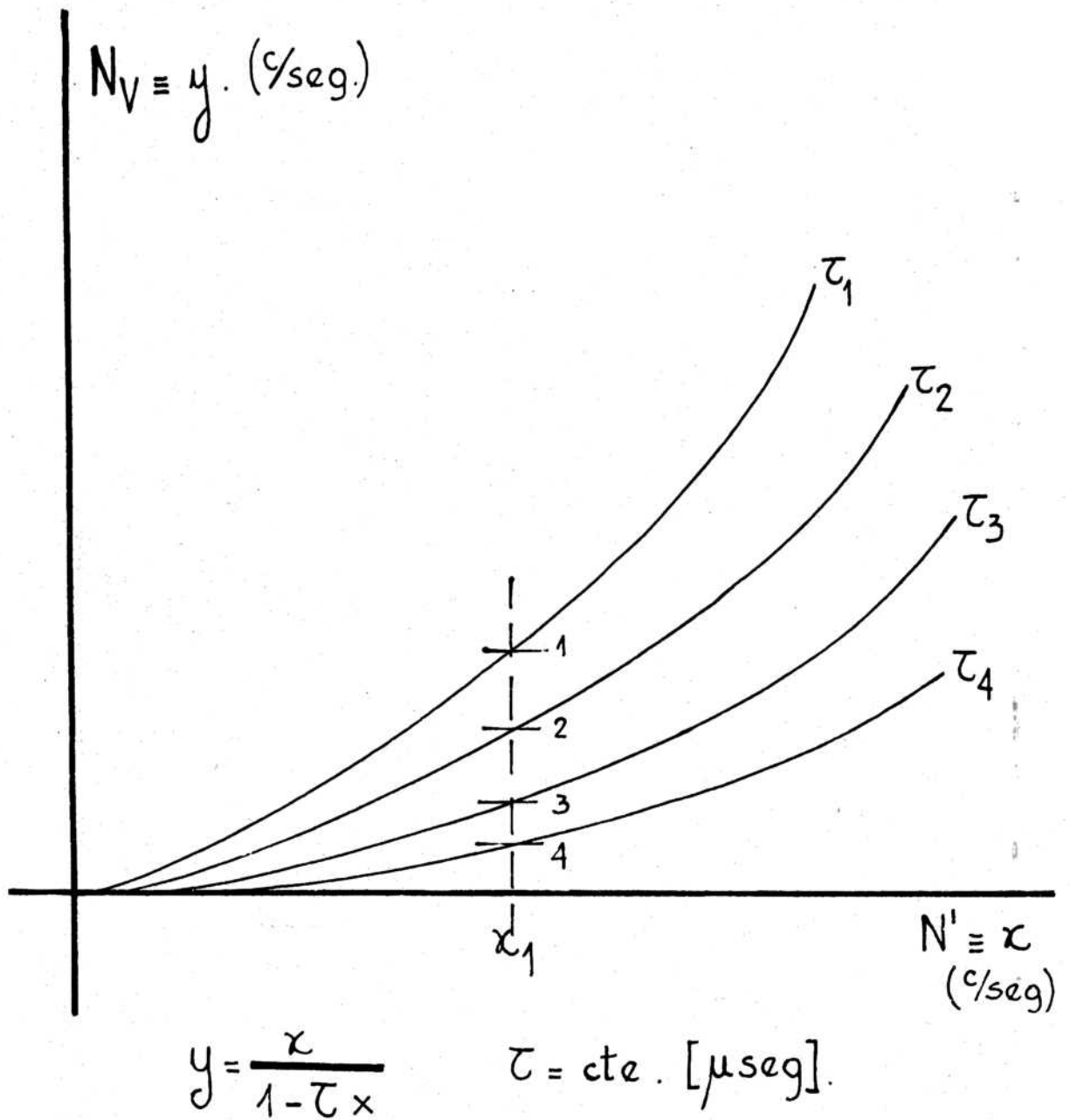


Fig.1



$$\tau_1 \gg \tau_2 \gg \tau_3 > \tau_1.$$

Fig. 2.

ANÁLISIS CUALITATIVO

Para analizar cualitativamente una muestra de la cual se desconocen los elementos que la constituyen, es conveniente primeramente obtener el espectro de emisión total. Existen dos métodos para conseguirlo:

- a) Análisis del espectro de longitudes de onda.
- b) Análisis del espectro de energía de la radiación emitida.

a) Análisis del espectro de longitudes de onda

Produciendo difracción de la radiación X "blanca" emergente sobre un cristal cuyo espaciado planar es conocido y midiendo los ángulos a que ocurren es posible utilizando la ley de Bragg calcular la longitud de onda correspondiente a cada difracción. Como se señaló antes, cada elemento químico tiene emisiones características siendo así posible identificarlos.

Inicialmente se usaron espectrómetros a cristal curvado de acuerdo a la forma Johann o Johansson (Fig. 1).

El primero consiste de un simple cristal curvado, mientras que en el segundo el cristal además de ser curvado es tallado siguiendo el círculo de focalización. En ambos casos, el cristal y el contador se mueven sobre la circunferencia de un círculo cuyo radio R es igual al doble del radio de curvatura del cristal (círculo de Rowland o de focalización).

La elección de cristal y contador está determinada por la necesidad de alta sensibilidad y selectividad. La primera condición es obvia debido a que la precisión de las mediciones depende del número de cuentas. Es necesario entonces, para cada rango de longitudes de onda, seleccionar el cristal de mayor poder reflector y el contador más eficiente. La reflectividad del cristal es importante por dos razones: a), Aunque la superposición de líneas K es poco probable, no es despreciable. b) No puede decirse lo mismo acerca de los espectros L y M que contienen un gran número de líneas.

Uno de los factores más importantes que dificultan el análisis de elementos muy livianos ($Z < 11$) es que el rango K de ellos ($\lambda > 10 \text{ \AA}$) contiene muchas líneas L y M de otros elementos más pesados.

En análisis cuantitativo, una alta reflectividad implica además una alta relación señal ruido, que es necesaria para el análisis preciso, especialmente a bajas concentraciones.

El dispositivo más frecuentemente usado para la detección de rayos X es el contador proporcional: sellado o, para $\lambda > 2-4 \text{ \AA}$, un contador a flujo gaseoso con ventana delgada.

Para medianas longitudes de onda se usan a menudo contadores de centelleo.

Análisis del espectro de energía de la radiación emitida

Haciendo incidir la radiación emitida en un detector en estado sólido (un semiconductor de Silicio dopado con Litio) es posible mediante un multicanal discriminar las energías pues $E_i = \frac{13.8}{\lambda_i} \text{ (keV)}$

El detector está colocado entre dos electrodos metálicos sometidos a un potencial de 800 a 900 Voltios y los rayos X que inciden crean portadores libres (pares electrón-vacancia) por absorción fotoeléctrica y la consiguiente ionización por choque.

El número de portadores es proporcional a la energía de los rayos X y está dado por la relación de la energía de los rayos X con respecto a la energía necesaria para crear el par electrón-vacancia (en Si es de 3.8 eV a 77°K).

La carga de corriente integrada, colectada bajo la influencia de la polarización en el electrodo, es alimentada a un preamplificador con un transistor de efecto de campo (field-effect transistor FET). Los pulsos de tensión al salir del preamplificador son amplificados y conformados en un amplificador lineal y pasados a un multicanal.

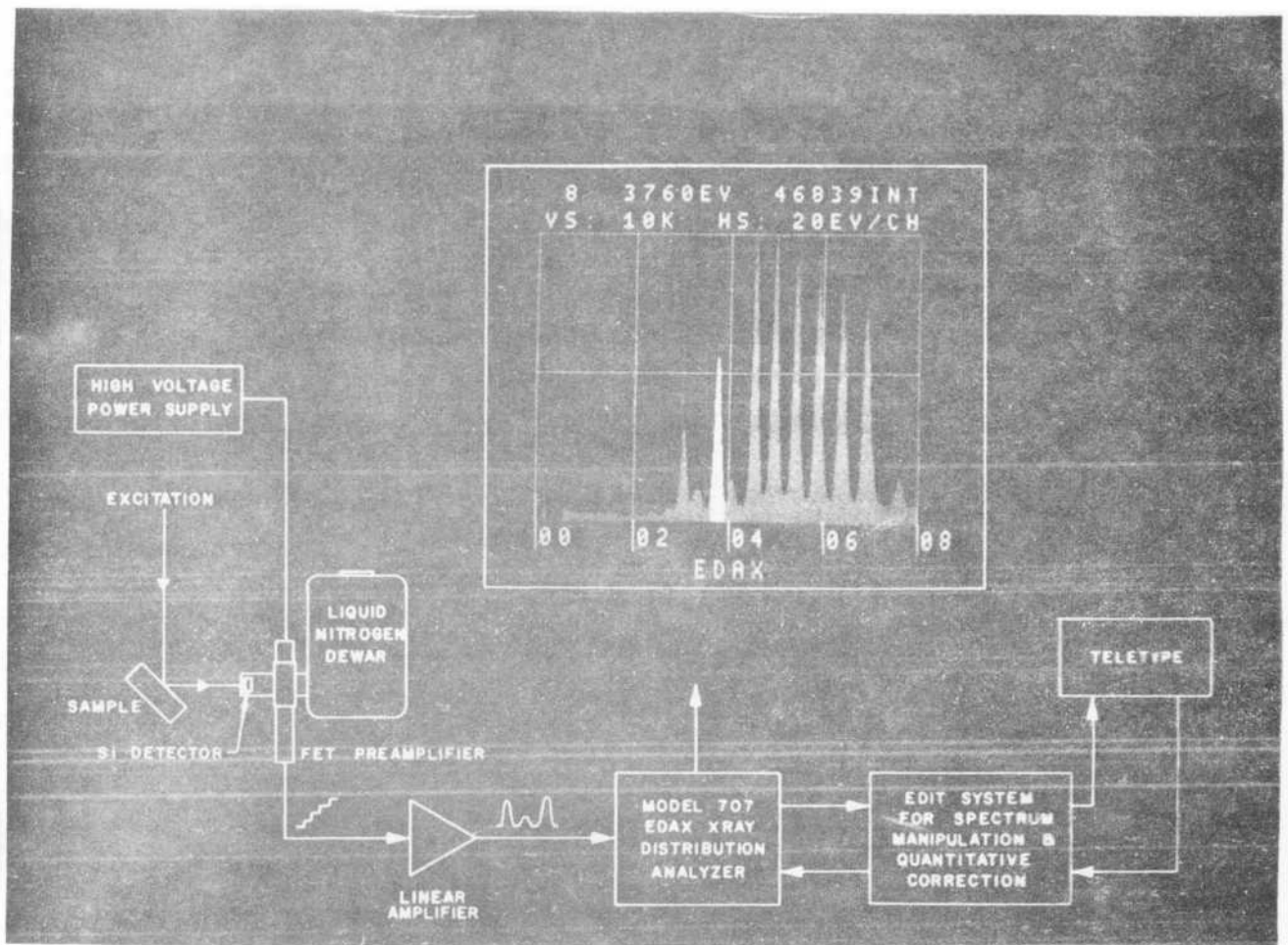
En él, los pulsos de tensión son separados en base a su amplitud y guardados en la memoria del canal correspondiente a un incremento de energía particular. El espectro resultante puede ser visualizado en la pantalla de un tubo de rayos catódicos o en un registrador, impresos en una impresora rápida, pasados a cinta perforada o transferidos directamente a una computadora.

ANALISIS CUANTITATIVO

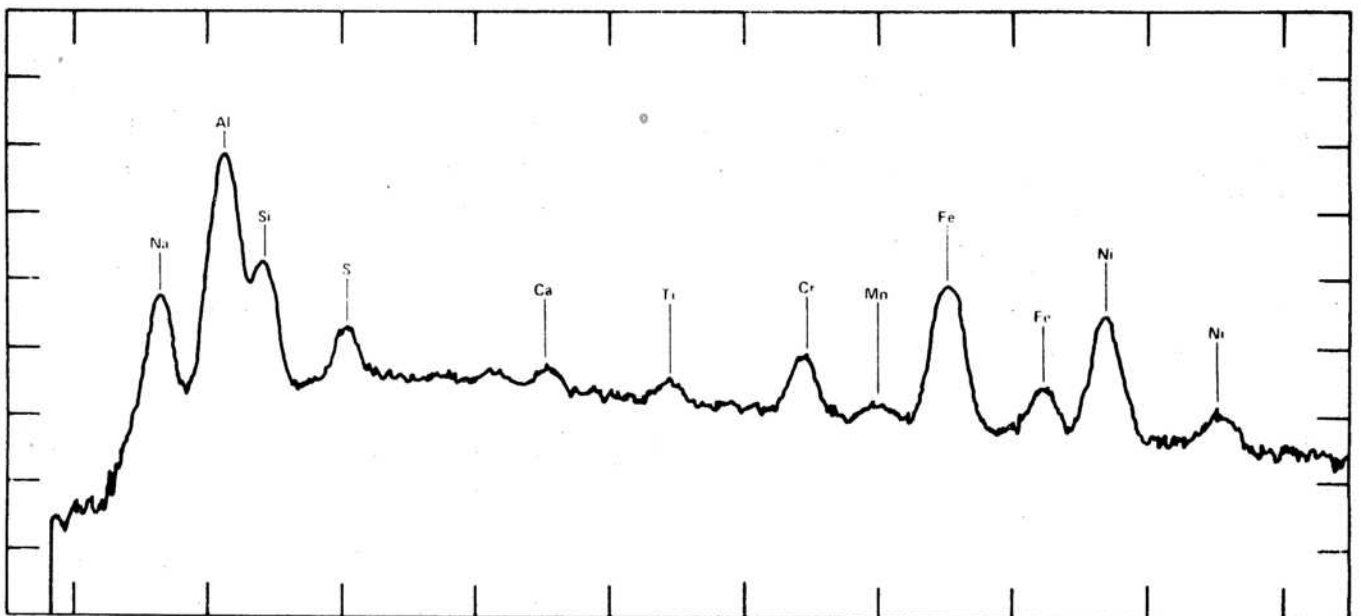
1. INTRODUCCION

Como se señaló antes, podemos conocer la concentración de un elemento A en una muestra, en primera aproximación usando la relación de Castaing:

$$\left[\frac{\circ}{P} \right] C_A = \frac{I_A}{I(A)} \cdot 100$$



a) Diagrama general de un sistema analizador dispersivo en energías.



b) Espectro total obtenido por el sistema EDS

En la práctica esta igualdad no se cumple estrictamente ya que se miden intensidades que emergen de la muestra y Castaing describió métodos para calcular relaciones más exactas.

Debe entenderse claramente desde un principio que las intensidades que aparecen en la ecuación anterior (6) son las intensidades de los rayos X primarios GENERADOS en la muestra. Por radiación primaria se entiende la radiación emitida por los átomos como resultado de las ionizaciones primarias, es decir ionizaciones debidas a los electrones del haz incidente. También son emitidos rayos X secundarios como resultado de ionizaciones secundarias provocadas por el espectro característico y continuo de los rayos X primarios. Además parte de la radiación primaria es absorbida dentro de la muestra y por lo tanto las intensidades medidas, o intensidades totales emergentes son diferentes de las intensidades generadas primarias.

Básicamente, el problema del análisis cuantitativo es: Determinar las intensidades generadas primarias a partir de las medidas de las intensidades emergentes y posteriormente calcular la concentración C_A por la fórmula indicada o una expresión más exacta.

2. PLANTEO GENERAL DEL CALCULO DE CORRECCION

Después de aplicar las correcciones de tiempo muerto y ruido de fondo, se obtiene la relación K_A^θ de las intensidades emergentes a un ángulo θ .

La relación k_A^θ de las intensidades emergentes primarias es deducida de K_A^θ corrigiendo las intensidades medidas por los efectos de fluorescencia; es decir por quitarle las intensidades secundarias. Luego, corrigiendo por absorción se calcula la relación k_A para las intensidades generadas primarias. Finalmente, la corrección debida al efecto de número atómico permite determinar la concentración en peso C_A .

Gráficamente puede mostrarse la secuencia de estas operaciones como sigue (1) en la Fig.(0)

El hecho que las correcciones dependen de la composición de la muestra constituye un problema que puede resolverse de diferentes maneras.

1. Los valores de K_A^θ pueden introducirse en las fórmulas de corrección en lugar de la concentración verdadera C_A y realizar un proceso de cálculo iterativo usando un programa de computación relativamente simple (Esquema FAZ).
2. Los valores de K_A^θ pueden calcularse por un conjunto de valores de prueba de C_A y el resultado comparado con los valores medidos; el valor verdadero se encontrará por interpolación (Esquema ZAF).

Ambos métodos presuponen que los procedimientos de corrección están bien definidos y que se dispone de datos experimentales suficientemente precisos de los parámetros de las fórmulas (coeficientes de absorción, rendimientos de fluorescencia, etc.). Heinrich (2) expone la importancia de la propagación de errores debida a la imprecisión de estos datos.

Las condiciones experimentales deben ser elegidas para minimizar las correcciones, no sólo debido a la posible inadecuación de los métodos de corrección sino también debido a la imprecisión de los datos de entrada.

Debido al gran número de cálculos por hacer, se hace indispensable el uso de computadoras; han sido publicados numerosos programas de correcciones aplicables a sistemas binarios o más complejos.

No obstante, a veces es necesario hacer cálculos de calibración usando aleaciones homogéneas o compuestos de composición bien conocida. Se incluye en la mayoría de los programas.

3. METODO DE CALCULO DE LAS CORRECCIONES

Nos referimos exclusivamente a los métodos simples basados en el esquema ZAF. En 1951 Castaing estableció un método para calcular estas correcciones, desde entonces han sido sugeridos otros métodos, la mayoría de los cuales son refinamientos a partir de los originales de Castaing.

3.1. Corrección de Absorción

El punto de partida para el cálculo de absorción es la función de distribución en profundidad $\psi(\rho Z)$. Consideremos la radiación que entra a los espectrómetros, o sea la radiación emitida en el ángulo de emergencia θ (Fig. 2).

La radiación generada a la profundidad Z atraviesa en la muestra una distancia $\rho Z / \sin \theta = \rho Z \operatorname{cosec} \theta$.

Si μ es el coeficiente de atenuación másica para la longitud de onda considerada la intensidad de la radiación emergente es:

$$\begin{aligned} dI' &= dI \exp(-\mu \rho Z \operatorname{cosec} \theta) \\ &= dI \exp(-\alpha \rho Z) \end{aligned} \quad (1)$$

donde el parámetro α se define:

$$\alpha = \mu \cdot \operatorname{cosec} \theta \quad (2)$$

La intensidad emergente total es:

$$I' = \int \psi(\rho Z) \exp(-\alpha \rho Z) d(\rho Z) \quad (3)$$

que a menudo se escribe en la forma:

$$I' = F(\alpha) \quad (4)$$

Puede verse que $F(\alpha)$ es la transformada de Laplace de la función $\psi(\rho Z)$ y con esta notación la intensidad generada se transforma en:

$$I = F(0) \quad (5)$$

y por lo tanto:

$$\frac{I'}{I} = \frac{F(\alpha)}{F(0)} = f(\alpha) \quad (5')$$

La función $f(\alpha)$ es la relación de la intensidad emergente a la intensidad generada. En lo que sigue la función $f(\alpha)$ será reservada para las intensidades primarias. En la sección anterior fue definida:

$$k_A = \left[\frac{I_A}{I(A)} \right] \quad \text{generada} \quad (6)$$

que es igual a la concentración en peso en los casos donde la primera aproximación es válida.

Entonces:

$$k_A = \frac{I'_A}{I'_{(A)}} \cdot \frac{f(\bar{x}_A) \text{ Probeta}}{f(\bar{x}_A) \text{ std.}} \quad (7)$$

y la relación de las intensidades emergentes:

$$k_A^\theta = \frac{I'_A}{I'_{(A)}} = k_A \cdot \frac{f(\bar{x}_A) \text{ Probeta}}{f(\bar{x}_A) \text{ std.}} \quad (8)$$

Debe señalarse en esta fórmula que:

- A) Parámetros de absorción \bar{x} . Los dos valores de \bar{x} son relativos a la absorción de la línea A; uno en el estándar puro:

$$\bar{x}_A = \mu_A^A \cdot \text{cosec } \theta \quad (9)$$

y otro en la probeta: $\bar{x}_A = (C_A \mu_A^A + C_B \mu_A^B + \dots) \text{csc } \theta$ (10)

donde μ_A^A , μ_A^B , etc. son respectivamente los coeficientes másicos de absorción para la longitud de onda de la línea A en A puro, B puro, etc.

- B) Las funciones $F(\bar{x})$ son diferentes para el numerador y el denominador de la ecn. 15, puesto que son transformadas de Laplace de dos funciones de distribución de ionización $\Psi(\rho Z)$ de dos muestras diferentes. Debe hacerse notar que $\Psi(\rho Z)$ y $F(\bar{x})$ dependen de: (1) material de la muestra, y (2) longitud de onda de la radiación analizada para una muestra dada; o sea del elemento analizado.

EXPRESION ANALITICA

Puede derivarse una expresión relativamente simple para $\psi(p, Z)$ del llamado modelo colectivo de la dispersión de electrones basado en la ley de absorción de Lenard y de la ley de dispersión de Bothe, junto con una hipótesis simplificada en particular de que la sección eficaz de ionización es independiente de la tensión de aceleración (1).

Después de algunas simplificaciones adicionales y trabajando con la transformada de Laplace, resulta:

$$f(x) = \frac{1}{\left(1 + \frac{x}{\sigma}\right) \cdot \left[1 + \left(\frac{h}{1+h}\right) \frac{x}{\sigma}\right]} \quad (11)$$

Esta ecuación contiene dos parámetros:

σ , que depende de la energía del electrón incidente, E_0 y de la tensión de excitación de la raya correspondiente, E_x .

h , que depende de la naturaleza de la muestra a través del peso atómico A y el número atómico Z :

$$h = 1,2 \left(\frac{A}{Z^2} \right) \quad (11.a)$$

para aleación, h se reemplaza por un valor medio:

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^N C_i \cdot h_i \quad (11.b)$$

Los valores de σ y h fueron ajustados a las curvas experimentales obtenidas por Castaing y Descamps (3)

$$\sigma = \sigma_0 / (E_0^n - E_x^n) \quad (12)$$

Para Dumcumb y Shields (4):

$$\sigma_0 = 2.39 \times 10^5 ; n = 1.5 \quad (12.a)$$

Para Heinrich (2):

$$\sigma_0 = 4.5 \times 10^5 ; n = 1.65 \quad (12.b)$$

3.2. Correcciones de Fluorescencia

Una proporción de los rayos X emitidos por el elemento A analizado proviene de ionizaciones secundarias de los átomos A. Hay dos causas posibles de estas ionizaciones: Rayos X del espectro continuo (que a su vez es producido por colisiones no ionizantes, bremsstrahlung), o, posiblemente, las radiaciones características de otros elementos B, C, etc. si sus energías son mayores que las energías de las capas K de los átomos A.

Examinemos el caso de muestras homogéneas usando el enfoque de la tesis de Castaing que da la relación I_f/I en la radiación emergente. Este método permite derivar de la relación de intensidades medidas las relaciones k_A^0 de intensidades emergentes primarias y es sólo subsecuentemente que debería aplicarse el factor de corrección de absorción para obtener la relación k_A de intensidades emergentes primarias.

3.2.1. Fluorescencia debida a las rayas características

Este fenómeno ocurre solamente en muestras que contienen varias clases de átomos. La intensidad de la línea A es la suma de la emisión directa I_A y la emisión secundaria I_A^f que sólo es apreciable si los átomos A absorben fuertemente ciertas longitudes de onda característica emitidas por los elementos B, C ..., consideremos el caso de una línea $K\alpha$ de A; la intensidad de fluorescencia depende de la coeficiente de atenuación μ_B^A, μ_C^A, \dots de los átomos A para las radiaciones B, C ... de la rama K de la curva de absorción de A y es un máximo cuando $\lambda_{K\beta} B$ es sólo un poco más corta que la discontinuidad K del elemento A. Esta condición se satisface cuando $Z_B = Z_A + 1$ para $Z_B < 22$ y cuando $Z_B = Z_A + 2$. *para $23 < Z_B < 35$.*

Consideramos primero un cálculo simplificado del factor de corrección. Sea un anticátodo AB en el cual la línea $K\alpha(B)$ puede excitar la línea $K\alpha(A)$ por fluorescencia. Como la penetración de los rayos X $K\alpha(B)$ generalmente es mucho mayor que la longitud de la trayectoria de los electrones (el coeficiente de atenuación para los rayos X típicamente es del orden de 200 a 500

mientras que el coeficiente de absorción para electrones es mayor de 1500) puede considerarse, en un modelo simplificado, que toda la radiación ~~ionizante~~ ionizante es emitida desde un punto en la superficie del anticátodo (Fig. 3).

Cálculo de la emisión de fluorescencia debido a una fuente puntual en la superficie del anticátodo.

Si I_0^B es la intensidad integrada sobre 4π estereo radianes, la intensidad absorbida en el anticátodo será $(1/2)I_0^B$, pero solamente la fracción $C_A \cdot \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}}$ será absorbida por átomos del elemento A, donde μ_B^A y μ_B^{AB} son respectivamente los coeficientes que de absorción másica de la radiación $K\alpha$ (B) en el elemento A y en la aleación A B. Sin embargo, el coeficiente másico de atenuación μ_B^A corresponde a la suma de las ionizaciones producidas en todos los niveles de energía en el átomo de A por radiaciones de B. Entre ella, solamente una fracción $[(r-1)/r]_A$ concierne a la capa K, donde r es la relación del borde del salto de absorción del elemento A ($r > 1$) (8) Fig. 4.

Por lo tanto, el número de ionizaciones K(A) producidas por fluorescencia está dado por:

$$n_A = \frac{1}{2} I_0^B C_A \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}} \left(\frac{r-1}{r} \right)_A \quad (13)$$

El número de fotones secundarios será igual a n_A multiplicado por el rendimiento de fluorescencia w_K^A y por el peso relativo $Z_A(K\alpha)$ de la línea $K\alpha$ en la serie K:

$$I_f^A = Z_A(K\alpha) \cdot w_K^A \cdot n_A \quad (14)$$

o, substituyendo el valor de n_A dado por (13):

$$I_f^A = \frac{1}{2} I_0^B \cdot Z_A(K\alpha) \cdot w_K^A \left(\frac{r-1}{r} \right) \cdot C_A \cdot \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}} \quad (15)$$

Debido a que en realidad la radiación $K\alpha$ (B) no es producida en un solo punto de la superficie del anticátodo y tampoco es completamente absorbida en la vecindad del mismo sino que debe integrarse sobre $d(\rho Z)$, la ecuación 15 se modifica para dar

$$I_f^A = \frac{1}{2} I_0^B Z_A(K\alpha) \cdot W_K^A \left(\frac{\Gamma-1}{\Gamma} \right) \cdot C_A \cdot \frac{\mu_B^A}{\mu_B} \cdot L \quad (16)$$

emergente

donde

$$L = L_1 + L_2 = \frac{\log(1+U)}{U} + \frac{\log(1+V)}{V}$$

siendo

$$U = \frac{\mu_A^{AB}}{\mu_B^{AB}} \sin \Theta \quad \text{y} \quad V = \frac{\Gamma}{\mu_B^{AB}}$$

Para poder aplicar la corrección en la práctica, es necesario comparar el valor de I_f^A , no al de I_0^B sino a la intensidad de la radiación primaria emergente I_A^0 . El cálculo final exacto da:

$$\left(\frac{I_f^A}{I_A^0} \right) = \frac{1}{2} C_A \cdot Z_A \cdot W_K^A \left(\frac{\Gamma-1}{\Gamma} \right) \cdot \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}} \cdot L \cdot \left[\frac{f_B(\chi_B)}{f_A(\chi_A)} \right]_{sp.} \cdot \left[\frac{I_B}{I_A} \right]_{gen.} \quad (17)$$

donde $f_A(\chi_A)$ es la función usual para la absorción de la emisión de A en la muestra y $f_B(\chi_B)$ es la correspondiente a la emisión de B calculada usando el coeficiente de absorción para A.

Tomando la suma de dos expresiones similares a la ecuación 17 para las excitaciones por las líneas $K\alpha$ y $K\beta$, y usando valores aproximados, Castaing encontró:

$$\left(\frac{I_f^A}{I_A^{emerg}}\right) = \frac{1}{2} \cdot C_B \cdot \omega_K^B \cdot \left(\frac{\Gamma-1}{\Gamma}\right)_A \cdot \frac{A}{B} \cdot \frac{E_K^A}{E_K^B} \cdot \frac{\mu_B^A}{\mu_{AB}^B} \cdot L \quad (18)$$

donde E_K^A y E_K^B son los potenciales de excitación de la línea K en A y B, respectivamente. Reed (5) ha sugerido sustituir en (18) (E_K^A/E_K^B) por $(U_B-1)^{1.67} / (U_A-1)^{1.67}$ siendo las U las tasas de excitación.

La ecuación 18 es válida para la excitación de la línea $K\alpha$ (A) para todo el espectro K del elemento B. La importancia de los efectos de fluorescencia aumenta con el ángulo θ de emergencia.

Debe hacerse notar que:

1. Para usar la ec. 17 puede expresarse K_A^θ en la forma

$$K_A^\theta = \frac{I_A + I_f^A}{I(A)} = \frac{1 + \left(\frac{I_f^A}{I_A}\right)}{I(A)/I_A}$$

ó

$$K_A^\theta = k_A^\theta \cdot \left[1 + \frac{I_f^A}{I_A}\right]$$

(19)

2. Si la muestra contiene tres o más elementos A B C ... deben considerarse dos casos distintos:

- A. Si la fluorescencia de A es excitada solamente por B, puede aplicarse las ecs. 17, 18 y 19 siempre que se usen los coeficientes promedio de atenuación para las líneas A y B.
- B. Si la fluorescencia de A es excitada por B y C, se usa primero la ec. 17 para calcular I_f^A (B), luego para calcular I_f^A (C) y finalmente se introducen estas cantidades en la ec. 19 con:

$$\frac{I_f^A}{I^A} = \frac{I_f^B(\theta)}{I^A} + \frac{\bar{I}_f^A(c)}{I^A}$$

(20)

3. Es necesario un análisis más detallado en situaciones más complicadas que la que hemos supuesto. En general es necesario regresar a la ec. 17 y descomponer el espectro de B respecto a las discontinuidades de absorción de A : K, L_I, L_{II}, ... y aplicar fórmulas similares. Cuando se hacen mediciones sobre la línea L de A, el factor (r-1)/r debe ser reemplazado por una expresión más complicada que caracteriza la discontinuidad de L. Ver Reed (5).
4. El rendimiento a la fluorescencia w_k aumenta con el número atómico Z y no siempre es conocido con suficiente precisión. Los valores numéricos pueden obtenerse del libro de Burhop (6).
Para la capa L se sugiere consultar las recopilaciones de Listergasten (7) o Fink y coautores (8).
5. Muestra no homogénea. Varios autores (por ejemplo Maurice y Henoc (9)) han estudiado teóricamente la disminución de la intensidad de fluorescencia con la distancia a partir de una interfaz A/B (A, B pura).

3.2.2. Fluorescencia debida al espectro continuo

Las intensidades de la radiación fluorescente excitada por el espectro continuo difieren en la muestra y en el estándar de referencia y en consecuencia las intensidades emergentes deben ser corregidas. La corrección solamente es importante cuando los números atómicos medios de ambas muestras son muy diferentes, puesto que la intensidad del espectro continuo es proporcional a Z. Cuando las intensidades del espectro continuo son similares, la intensidad de la fluorescencia de A es proporcional a la concentración C_A y no es necesario corregir.

El método de cálculo es similar al del párrafo anterior y debido a la alta penetración de las radiaciones, en este caso es válido el modelo simplificado de la fuente puntual en la superficie, resulta:

$$I_f^A = E^A [\Phi(\lambda_k) - \Phi(\lambda_0)] \quad (21)$$

para la intensidad de una línea de fluorescencia, E^A depende de los parámetros físicos que caracterizan a A y $\Phi(\lambda)$ es una función analítica más complicada para la que existen valores tabulados (10) (λ_0 es el límite cuántico $\frac{e\nu_0}{hc}$).

Usando la ec. 21 para la muestra y el patrón, la relación de intensidades emergentes secundarias toma la forma

$$k_f = \frac{I_f^A}{I_f^{(A)}} = Q_A \cdot \frac{\bar{z} \cdot \mu_{\lambda_0}^A [\Phi(\lambda_k) - \Phi(\lambda_0)]_{AB}}{z_A \cdot \mu_{\lambda_0}^{AB} [\Phi(\lambda_k) - \Phi(\lambda_0)]_A} \quad (22)$$

donde

$$\bar{z} = \sum_{i=1}^n C_i z_i = C_A \cdot z_A + C_B \cdot z_B + \dots$$

Con la ayuda de la relación de intensidades emergentes secundarias k_f , puede derivarse la relación de intensidades emergentes primarias k_A^\ominus de la relación de intensidades medidas K_A^\ominus puesto que

$$K_A^\ominus = \frac{I_i^A + I_f^A}{I(A) + I_f(A)}$$

que puede expresarse en función de k_f y k_A^\ominus

$$K_A^\theta = \frac{\frac{I_A}{I(A)} + \frac{I_f^A}{I_f(A)} \cdot \frac{I_f(A)}{I(A)}}{1 + \frac{I_f(A)}{I(A)}} = \frac{k_A^\theta + k_f F^A}{1 + F^A} \quad (23)$$

donde la I son intensidades emergentes (o medidas). El término F^A representa la relación de intensidad secundaria a primaria emergentes de la línea $K\alpha$ en un anticátodo de A puro; puede calcularse teóricamente o medirse experimentalmente (3), (10)(11).

Los cálculos para las líneas L son más complicados pues otra vez es necesario descomponer el rango de λ_L en subgrupos asociados con los varios bordes de absorción.

Se ha demostrado (11)(12) que en general la corrección generalmente es pequeña pero debe tenerse en cuenta para análisis de alta precisión.

La fluorescencia debida al espectro continuo puede llegar a ser muy apreciable en muestras no homogéneas hasta distancias aún mayores de 50 del punto de impacto de la sonda.

Veamos dos posibilidades en el caso de precipitados finos en una matriz A B tal que toda la emisión primaria es generada dentro del volumen de un precipitado.

- (1) $C_A = 0$ en la matriz. La emisión fluorescente en la muestra es despreciable. Despreciando otros efectos puede verse que este efecto lleva a una subestimación de C_A con un error relativo del 3 o 4%.
- (2) $C_A = 1$ en la matriz, $C_a = 0$ en la inclusión. La radiación fluorescente puede llegar a indicar que existe A en la inclusión.

El error absoluto es del orden de unos pocos por ciento. Se recomienda comparar valores K_A^θ obtenidos en precipitados de distintos tamaños, y a varias tensiones de aceleración de los electrones.

3.3. Corrección de número atómico

A partir de cálculos hechos sobre el número de ionizaciones producidas por el haz de electrones en los átomos de la muestra (13) se llega a la siguiente expresión para el factor de corrección de número atómico:

$$\frac{R_A}{C_A} = \frac{(R/S)_{\text{muestra}}}{(R/S)_{\text{standard}}} \quad (24)$$

donde las S son factores de frenados de los electrones en el anticátodo y las R factores de retrodifusión.

Cualitativamente, puede llegarse a las siguientes conclusiones:

El efecto de número atómico conduce a una subestimación de la concentración de un elemento pesado y a una sobreestimación de la concentración de un elemento liviano, cuando la tasa de excitación es casi igual a la unidad.

Al crecer la tasa la excitación puede verse que los efectos debidos al frenado y a la retrodifusión tienden a compensarse. Más aún, la compensación es mejor mientras más alta sea U_0 . Sin embargo, la compensación nunca es completa, aunque en algunos casos existe una tasa óptima y el efecto de absorción se compensan y $k_A = C_A$.

Los valores de R han sido tabulados para diferentes sobretensiones y elementos de la tabla periódica por Duncum y Reed (14). Derian y Castaing (15) han comprobado experimentalmente los valores tabulados por Duncumb y Reed. En general, para una aleación:

$$\bar{R}_A = \sum_{i=1}^n C_i (R_A(z_i)) \quad (25)$$

a una sobretensión determinada, para la emisión de A.

Philibert y Tixier encontraron la siguiente expresión para el poder de frenado:

$$S = M \cdot \left(U_0 - 1 - \frac{\ln W_A}{W_A} [z_i (U_0 W_A - z_i W_A)] \right)^{-1} \quad (26)$$

en la que

$$W_A = \frac{1,166 \cdot E_c^A}{J_A}$$

E_c^A = potencial de excitación

J = potencial medio de ionización
= $f(z)$.

$$M = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{Z_i}{A_i}$$

I_i = es logaritmo integral, cuya solución surge de una tabla de integrales

La corrección de número atómico cobra mayor importancia al crecer la diferencia de los números atómicos de los elementos constituyentes de una aleación.

3.4. Programas de computación

Como se ha visto, el pasar de los valores de conteo obtenidos en un análisis determinado a los valores reales de concentración es un proceso que requiere numerosos cálculos. Para solucionar el problema que se plantea cuando han de realizarse las correcciones citadas es necesario utilizar computadoras; al respecto han sido elaborados muchos programas de computación. Por ejemplo, Tixier y Philibert desarrollaron un programa en el Institut de Recherche de la Siderurgie Française (I.R.S.I.D.) en lenguaje Fortran IV. La idea en dicho programa es corregir datos experimentales en muestras de hasta ocho elementos constitutivos y está preparado para aceptar patrones de comparación puros o compuestos de composición perfectamente conocida.

El programa parte de los valores de K_A^θ y cabe recalcar que en tal instante de la corrección, han sido aplicadas ya las correcciones de tiempo muerto y ruido de fondo.

Por otro lado, en el trabajo de Espejo (11) se presenta el programa correspondiente al cálculo del error estadístico. El programa de Tixier y Philibert sigue entonces el esquema FAZ de corrección, y es posible utilizarlo para elaborar curvas de calibración simulando distintos valores de K_A^θ ; en este sentido lo usaron Palacios y Espejo para elaborar simulaciones de curvas de corrección correspondientes a varias aleaciones binarias, a distintas tasas de excitación y observando la variación del error en función de ellas.

Se enumeran a continuación los datos que deben proporcionarse a la computadora, junto con el programa:

Pesos atómicos y números atómicos de los elementos constituidos.

Potenciales críticos de excitación de las rayas a excitar de dichos elementos.

El potencial real de aceleración en el instrumento en que se hace el análisis.

Los coeficientes de absorción másicos de rayos X de los mismos elementos (en forma de matriz).

La cosecante del ángulo de emergencia de la radiación X.

La constante y el exponente aceptados para el coeficiente de atenuación de Lenard.

El potencial medio de ionización de los elementos.

Indicación de si los patrones de comparación son puros o compuestos.

Valores de K_A en el caso en que se desee determinar la curva de calibración, debe ser una tabla de los valores simulados, y además la tabla de los coeficientes de retrodifusión de electrones.

Existen programas de computación que efectúan los cálculos de corrección siguiendo el esquema ZAF.

REFERENCIAS

- 1 PHILIBERT J., "Modern Analytical Techniques for Metals and Alloys" Interscience Publishers, Vol. II, Part II, (1970).
- 2 HEINRICH K.J., "Quantitative Electron Probe Microanalysis", NBS Special Publication (1967).
- 3 CASTAING R., y DESCAMPS J., J. Phys. Rad., 16 (1965).
- 4 DUNCUMB P., y SHIELDS P.K., "The Electron Microprobe Symposium" Washington (1964).
- 5 REED S.J.B., Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965).
- 6 BUROP E.H.S., "The Auger Effect", Cambridge University Press (1952).
- 7 LISTERGARTEN M.A., Izv. Akad. Nauk., Ser. Phys., 24 (1960).
- 8 FINK R.W., JOPSON R.C., MARK H. y SWIFT C.D., Rev. Mod. Phys., 38 (1966).
- 9 MAURICE F., SEGUIN R., y HENOC J., "X-Ray Optics and Microanalysis", Orsay (1965).
- 10 HENOC J., Rapport CNET, N° 655 PCM (1962).
- 11 HENOC J., MAURICE F., y KIRIANENKO A., Rapport CEA DM/1344 (1963).
- 12 KIRIANENKO A., MAURICE F., CALAIS D., y ADDA Y., "X-Ray Optics and Microanalysis", Stanford (1962).
- 13 PHILIBERT J., y TIXIER R., Brit. J. Appl. Phys., Ser 2, 1 (1968).
- 14 DUNCUMB P., y REED S.J.B., "Quantitative Electron Probe Microanalysis", NBS Special Publication N° 293 (1967).
- 15 DERIAN J.C. y CASTAING R., "X-Ray Optics and Microanalysis", Orsay (1965).

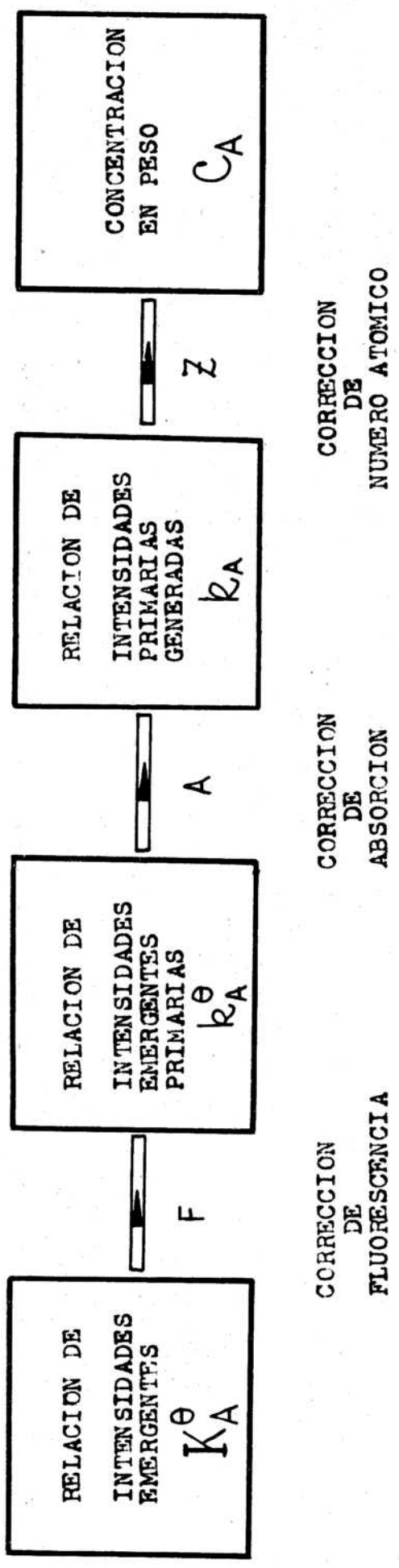


Fig. (0)

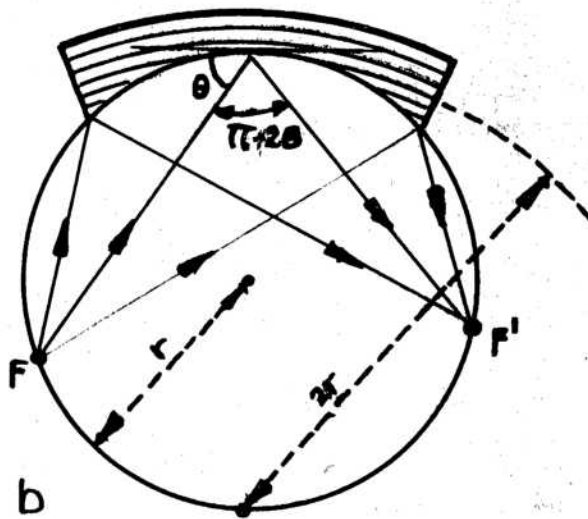
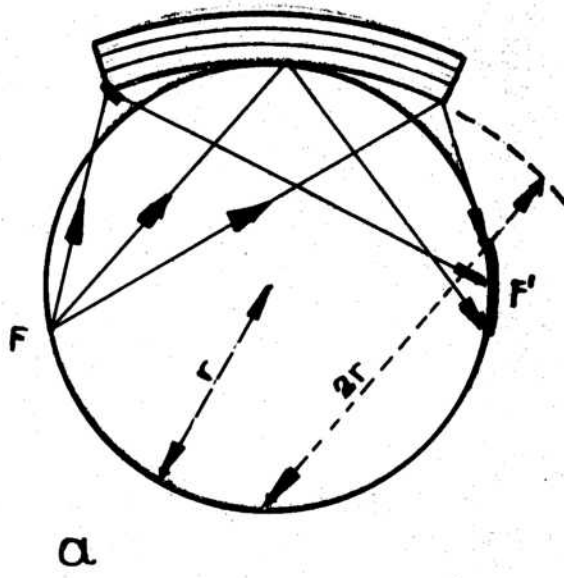


Fig. 1

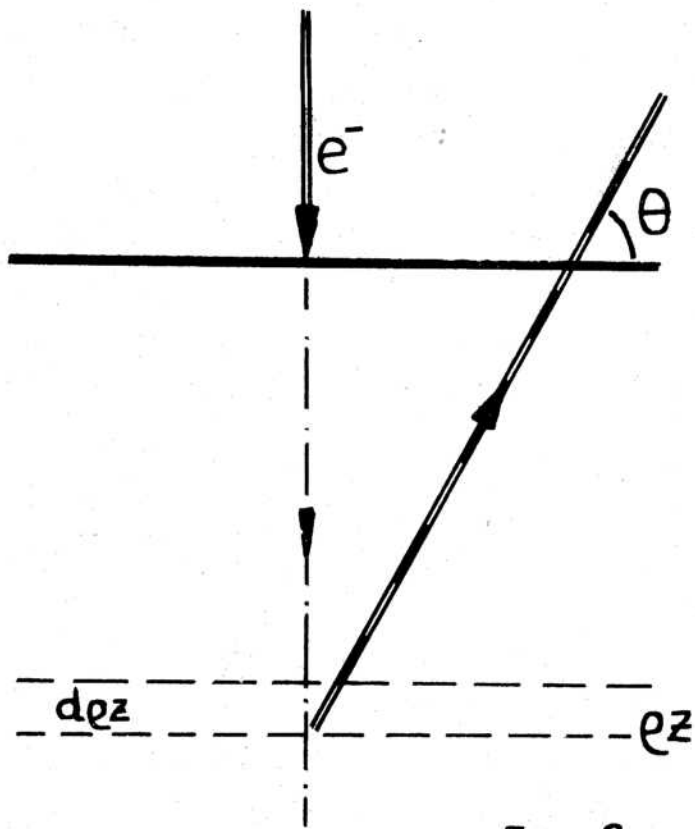


Fig. 2

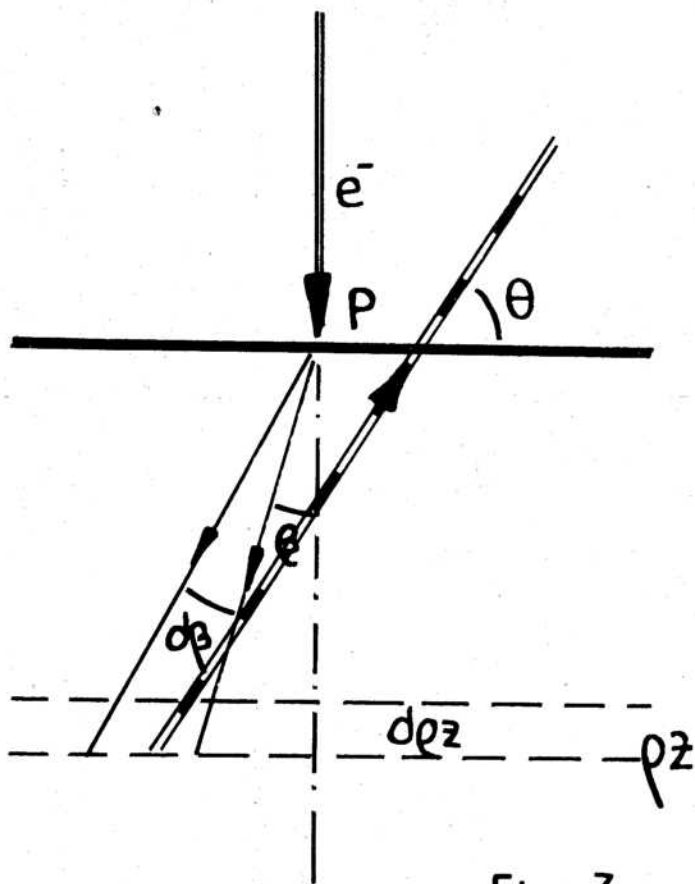


Fig. 3

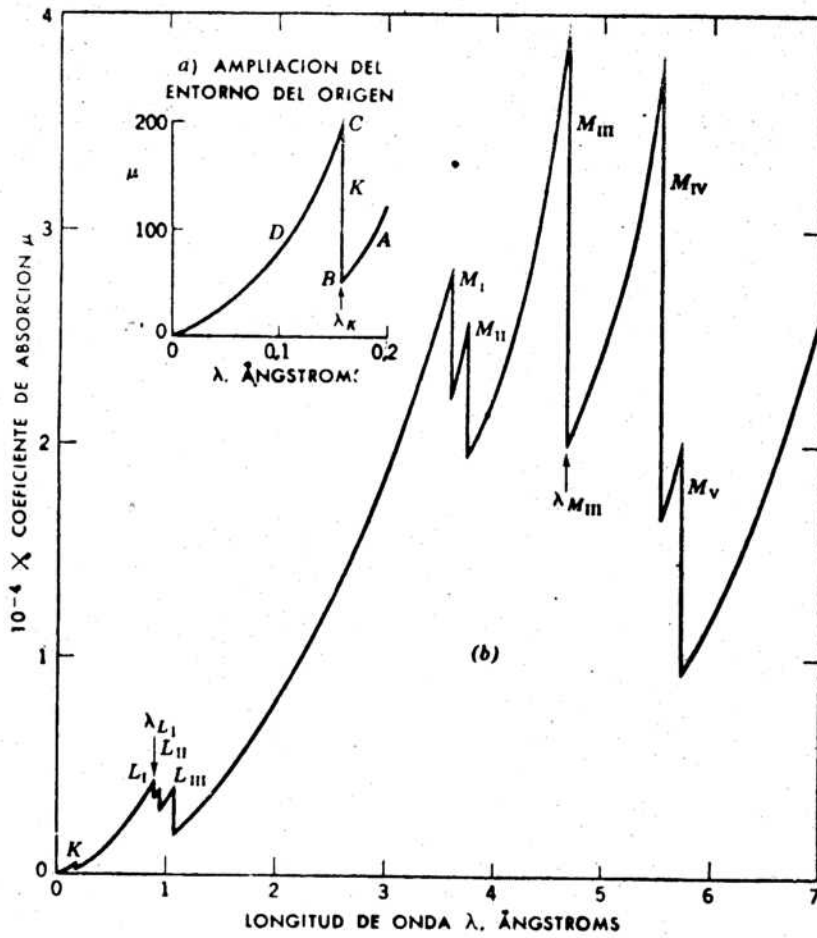


Fig. 4

APLICACIONES

La microsonda electrónica ha sido empleada para estudiar toda clase de sólidos tanto en investigación, desarrollos o control de calidad, en disciplinas tan diversas como la metalurgia, mineralogía, criminología, bioquímica, patología, zoología, agronomía, física electrónica y arqueología.

Veremos a continuación algunas aplicaciones más comunes, sin pretender abarcar todas las posibilidades.

APLICACIONES METALURGICAS

El empleo de esta técnica ha sido intensivo en el campo de la metalurgia a partir de la disponibilidad mundial de los instrumentos. En nuestros días la microsonda electrónica se ha convertido en un método standard de análisis no sólo en los laboratorios de investigación sino también en los fabriles.

Entre los estudios de interés que puede llevar a cabo podemos mencionar la determinación de la composición de fases en equilibrio en un sólido después de un tratamiento térmico, esto es de aplicación en la determinación de diagramas de fases en binarios o ternarios, como así también la difusión química en sólidos permitiendonos trazar las curvas de penetración de cada elemento en forma perpendicular a la interfase original, de donde se obtiene el coeficiente de inter-difusión D por medio de la aplicación de la fórmula de Matano.

El análisis de inclusiones es otra de las posibilidades del método. El conocimiento sobre éstos se ha incrementado grandemente en estos últimos años gracias a su empleo. El tamaño pequeño de las inclusiones permite obtener información sobre el porcentaje y la distribución de los distintos elementos que la componen. También es posible el estudio de capas delgadas o recubrimientos finos e incluso es factible medir su espesor.

Con el desarrollo de los cristales monocromadores artificiales ha sido posible encarar el estudio de los elementos livianos (carbono, oxígeno y nitrógeno). Tales elementos se encuentran presentes en inclusiones o segregaciones como Carburos, óxidos y nitruros, también en las capas de óxido sobre sustratos metálicos corroidos. En el estudio de materiales nucleares, la redistribución radial de oxígeno que ocurre bajo irradiación de un elemento combustible de UO_2 es de gran significado porque el potencial local de oxígeno controla el comportamiento termodinámico del combustible y por lo tanto afecta la performance del elemento.

La microsonda ha sido también empleada en estudios de corrosión para caracterizar a los productos de la misma y su distribución.

Algunas aplicaciones no convencionales que podemos mencionar son los arqueológicos y los forenses.

MATERIALES RADIATIVOS

Los materiales de uso nuclear tales como los elementos combustibles irradiados pueden ser estudiados con esta técnica tomando precauciones por las radiaciones γ que éstos emiten.

Como se hace necesario proteger a los operadores de las radiaciones se utilizan instrumentos especialmente blindados para posibilitar la consiguiente protección biológica y también se blindan los detectores de rayos X para disminuir los fotones X originados por dicha radiación.

Las muestras deben ser preparadas en una celda caliente y posteriormente transportados en un contenedor hasta la microsonda blindada.

MATERIALES ELECTRONICOS

Las propiedades electrónicas de los metales y de otros materiales usados en los componentes electrónicos son dependientes de la composición y la microsonda es aplicable a muchos problemas en este campo. Se ha estudiado la distribución de los distintos elementos en semiconductores, diodos, transistores, circuitos integrados, contactos, conductores.

Se lo ha aplicado al control de procesos de fabricación como también a establecer el comportamiento de los componentes en distintas condiciones de operación.

MINERALOGIA

Se ha utilizado técnicas al estudio de minerales, tanto en muestras masivas como en cortes pulidos por ejemplo para determinar las diferencias de composición que no son detectables por otro método. Los métodos químicos tradicionales necesitan de una separación física de las distintas fases que no siempre es posible y que por medio del microanálisis son fácilmente identificables aún aquellas fases finamente dispersas.

Es así que se han podido descubrir casi un centenar de nuevos minerales gracias a la sensibilidad del método.

METEORITOS

Hasta hace poco tiempo los meteoritos eran los únicos ejemplos de material extraterrestre examinable en los laboratorios. Las muestras han sido objeto de estudio por la técnica del microanálisis y se ha determinado la composición de las fases que los componen y su distribución tanto aquéllos de base metálica como los de base silicia y se han podido determinar nuevos minerales de origen meteorico.

ROCAS LUNARES

El material lunar traído a nuestro planeta siempre en cantidades limitadas ha sido estudiado con la ayuda de la microsonda debido a que es un método no destructivo, rápido y de alta resolución.

Muchos de los minerales encontrados ya eran conocidos en la tierra pero se han descubierto algunos que son nuevos.

MATERIALES BIOLÓGICOS

Tejidos duros, tales como huesos y dientes han sido objeto de microanálisis y la técnica de su preparación y montaje es similar a los minerales, en cambio los tejidos blandos presentan problemas para su análisis pues son fácilmente dañados por el haz de electrones pues son malos conductores. En este caso se hace necesario aplicarles un recubrimiento metálico que reduzca la elevación de la temperatura y al mismo tiempo los haga conductores de la electricidad inyectada por el haz electrónico. Considerables esfuerzos se hacen en este tipo de estudios para apoyar disciplinas tales como la medicina humana, zoología y botánica.

OTROS MATERIALES

El campo de aplicación se ha extendido en todos los sólidos y se pueden agregar ejemplos arriba citados a otros materiales, tales como refractarios, cerámica, vidrios, plásticos, gomas, nódulos marinos, pinturas, polvo atmosférico, cintas magnéticas, papel, etc.

MICROANÁLISIS ESPECTRAL POR EXCITACION A LASER

Introducción

A comienzos de la década del 50 se retomó el trabajo de Einstein sobre la posibilidad de lograr emisión estimulada mediante la interacción entre ondas electromagnéticas y un sistema mecánico-cuántico. Desarrollando estas ideas, en forma independiente, científicos soviéticos y estadounidenses obtuvieron más o menos simultáneamente la emisión estimulada de microondas. El dispositivo que permitía esto recibió el nombre de maser.

En seguida surgió la idea de extender este principio a ondas electromagnéticas de frecuencias más altas, es decir, a los rangos infrarrojo, óptico y ultravioleta. Así fue como en 1958 Schawlow y Townes⁽¹⁾ predijeron la posibilidad teórica de lograr emisión estimulada en el rango óptico. Ya en 1960 Maiman obtiene experimentalmente emisión estimulada de rubí sintético.⁽²⁾

De inmediato comenzó la búsqueda de aplicaciones de este fenómeno. En 1962 Brech y Cross⁽³⁾ en EEUU trabajaron con el primer prototipo de microanalizador a laser, pudiendo obtener la composición química de regiones cuyo diámetro es del orden de $50 \mu\text{m}$. Más tarde, distintos grupos de investigadores desarrollaron prototipos en otros países.

La microsonda a laser es un instrumento que permite realizar análisis químico elemental de regiones microscópicas que han sido volatilizadas por medio de un disparo de radiación laser. En el equipo del laboratorio de microanálisis, este material volatilizado se sobreexcita por una chispa que salta entre dos electrodos y esa radiación es enfocada hacia un espectrógrafo de red donde se obtiene el espectro de emisión correspondiente. El estudio del espectro de emisión obtenido sobre una placa sensible nos proporciona el análisis cuali y cuantitativo del material en cuestión.

I. Laser

Un laser de estado sólido consiste en una barra (soporte) dopada con un elemento activo y una lámpara flash para dar energía a la barra. Uno de los extremos de ésta es totalmente reflejante (espejo o prisma de reflexión total) y el otro es parcialmente reflejante. Cuando se descarga la lámpara flash, los átomos del elemento activo (cromo en el de rubí, neodimio en el de vidrio) absorben los fotones luminosos y llegan a un estado metaestables. Así se produce la inversión de población, hasta que alcanza cierto grado. Algún ion decaerá al azar del estado metaestable al estable y emitirá un fotón luminoso. Este fotón actúa como disparador de otros iones, produciendo una cascada de fotones que se reflejarán dentro de la cavidad. Las radiaciones que viajan en la dirección del eje de la cavidad se ven favorecidas. (Fig. 1). De esta manera se va formando un haz muy intenso, prácticamente paralelo de luz coherente y monocromática, que emerge por la superficie semirreflectante.

I. 2. Q-Switch

La emisión de un laser de estado sólido generalmente es un tren de pulsos. Bajo condiciones especiales (poca pérdida, bajas temperaturas, alto bombeo) se pueden suprimir los pulsos en el estado transitorio. Las técnicas de Q-switch ayudan a reducir el número de pulsos y aumentar la densidad de potencia a expensas de la energía total entregada.⁽⁴⁾

Hay distintos tipos de Q-switches, que pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

- (a) elementos activos: prismas rotantes;
- (b) elementos pasivos: tinturas saturables.

I. 2. 1. Prismas rotantes

El sistema de prisma rotante consiste en cubrir uno de los extremos del resonador con una capa semirreflectante y en colocar en el otro extremo un prisma rotante de reflexión to-

tal interna, giratorio⁽⁵⁾. El pulso sólo podrá ser emitido cuando el prisma esté orientado de modo que el haz reflejado sea paralelo al eje de la barra.

I. 2. 2. Tinturas saturables

La tintura saturable, que actúa como obturador óptico, es colocada entre el laser y uno de los reflectores. Inicialmente, la sustancia absorbe casi toda la radiación⁽⁶⁾ pero cuando la energía de la barra llega a cierto valor (umbral característico, que depende de la tintura), la tintura se satura, volviéndose transparente a la radiación, que será emitida como un pulso gigante. Estas tinturas saturables son reversibles.

La concentración y el espesor de la capa de tintura saturable permiten controlar el número de picos a entregar.

II. Descripción del equipo: Microsonda a laser LMA 1

El equipo básico para poder realizar microanálisis espectrales por excitación a laser, llamado comúnmente "microsonda a laser"⁽⁴⁾, consta de:

- a) un cabezal laser que incluye el resonador, el sistema de excitación óptica y los comandos electrónicos;
- b) un microscopio para luz reflejada, generalmente en el banco óptico del espectrógrafo;
- c) un adaptador óptico que conduce hasta el espectrógrafo la radiación emitida;
- d) un par de electrodos para la descarga auxiliar, con su sistema electrónico de excitación;
- e) un espectrógrafo, que puede ser de prisma de cuarzo o de red.

La figura 2 muestra este equipo y la figura 3 un esquema del circuito de excitación.

III. Fenómenos de bombardeo

Llamamos fenómenos de bombardeo a todos los procesos que ocurren como consecuencia de la interacción entre un haz de radiación laser y la materia.

Cuando un pulso de radiación laser de alta energía incide sobre la superficie de un metal, se genera una considerable cantidad de calor en la zona focal. El metal sufre una transformación de fase en una microrregión: una parte es sublimada y eyectada, formando una nube brillante (microplasma); otra parte se licua, produciendo salpicaduras en la superficie o depositándose en el fondo del cráter.

La radiación laser absorbida por el metal se convierte instantáneamente en calor, de manera que la superficie, al absorberlo, alcanza la temperatura de evaporación en un tiempo corto frente a la duración del pulso. A altas temperaturas, la radiación es absorbida con mucha eficiencia, casi sin pérdidas por reflexión. Continúa la absorción por una superficie que se evapora, retrocediendo constantemente. Como el pulso es suficientemente largo para permitir evaporación, sobre el metal queda un cráter cuya profundidad es mayor que el diámetro. La absorción de la radiación incidente por el microplasma es muy pequeña y no sería capaz de producir la evaporación del material eyectado como líquido sino solamente de aumentar la energía de los iones. La conducción de calor hacia zonas no inmediatas al cráter es muy pequeña⁽⁷⁾.

Los cráteres que se forman en Zr son generalmente cilíndricos y presentan distintas formaciones en la superficie (fig.4). Todos tienen un reborde en relieve, de material fundido que no llegó a evaporar y solidificó. Un corte transversal de los cráteres (fig.5) muestran las diferentes regiones que pueden ser identificadas. Se observa

- a) una zona de extracción del material: el material se ha volatilizado, proyectándose hacia el exterior, formando el microplasma y dejando un cráter en el metal;
- b) una zona de fusión: el material llegó al estado líquido, en-

friando luego rápidamente, quedando una estructura típica de fusión.

- c) zona recristalizada: por efecto de la temperatura, los granos pequeños y deformados del material original recristalizaron, creciendo libres de tensiones. Así, hay una región de granos columnares grandes de fase α crecidos en la dirección de extracción calórica. La recristalización del Zr comienza alrededor de los 650°C, así que se han alcanzado temperaturas no inferiores a dicho valor en lapsos del orden de los milisegundos.

La figura 6 muestra un esquema de estas tres regiones. Sobre la superficie de la muestra (fig.4) pueden observarse los anillos de material fundido y solidificado.

IV. Espectrografía

Los espectros de emisión son característicos de cada elemento químico. En espectrografía, la radiación emitida por un material es separada por un espectrógrafo (de red en este caso) y registrada en una placa especial. La ubicación de una línea en la placa detectora depende de la longitud de onda de la radiación que la produce, y su ennegrecimiento o densidad depende de la intensidad de la radiación. A su vez, ésta depende de la concentración del elemento que emite dicha línea.

En consecuencia, identificando las líneas de un espectrograma se puede analizar cualitativamente una muestra. Para ello se utilizan las tablas de longitudes de onda características⁽⁸⁾ o bien espectros de comparación⁽⁹⁾.

Las medidas de ennegrecimiento permiten hacer análisis cuantitativos. La curva que representa el ennegrecimiento S (medido experimentalmente) en función del logaritmo de la intensidad de radiación ($\log I$) se conoce como curva característica de la emulsión (fig.7). La curva característica presenta algunos aspectos particulares:

- a) el pie de la curva (A-B), donde la densidad es aproximadamente una función lineal de I ;

- b) la zona recta, (B-C), donde el ennegrecimiento es función lineal de $\log I$. Las exposiciones de un espectrograma correcto deben estar dentro de la zona lineal. Si se prolonga la zona recta hasta cortar el eje $\log I$, se obtiene el punto H, que es una medida de la inercia de la emulsión (las emulsiones se clasifican en rápidas o lentas según su inercia). La pendiente de la zona recta, δ ($= g_{\text{máx}}$) da una medida del contraste de la emulsión. El rango de exposiciones que cae en la zona recta se conoce como latitud de la emulsión. El factor de contraste de una emulsión, δ , puede tomar valores entre 0,7 y 7. En espectrografía de emisión se usan emulsiones de contraste bajo: $\delta = 1$.
- c) el hombro (C-D) de la curva representa la región de sobreexposición. Por encima de cierto valor de exposición, la pendiente de la curva se hace negativa: hay inversión. Este proceso se conoce como solarización⁽¹⁰⁾.

El análisis cuantitativo espectrográfico consiste en asociar el ennegrecimiento de la línea analítica de un elemento, sobre la placa, con la concentración de ese elemento en la muestra. Sin considerar los procesos que ocurren en la emulsión fotográfica, podemos suponer que el ennegrecimiento en un punto de la placa es proporcional a la intensidad de la radiación incidente⁽¹¹⁾. Como esta radiación proviene de una transición electrónica,

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

su intensidad dependerá de la cantidad de átomos excitados y de la probabilidad que dicha transición ocurra. Es decir,

$$I = N P \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen, P es la probabilidad de esa transición, ΔE es la diferencia de energía entre los estados inicial y final, k la constante de Boltzmann y T la temperatura de la fuente.

Como resulta difícil conocer todos los datos de las ecuaciones (1) y (2), se usan métodos aproximados, que se resumen

a continuación. Suponiendo que la concentración de un elemento en la fase vapor es proporcional a su concentración en la muestra, resulta la ecuación de Scheibe-Lomakin,

$$I = a C^b \quad (3)$$

donde a y b son parámetros que dependen de las condiciones experimentales y C es la concentración de ese elemento en la muestra. En realidad, para que los errores sean menores, se calcula la intensidad de la línea analítica relativa a la intensidad de una línea de referencia, es decir,

$$I_x / I_r = a' (c_x / c_r)^b \quad (4)$$

Generalmente esta expresión se escribe en forma logarítmica:

$$\Delta Y = \log (I_x / I_r) = \log a' + b \log (c_x / c_r) \quad (5)$$

Como el dato conocido es ΔY y las concentraciones son incógnitas, resulta más cómodo escribir la ecuación (5) de la siguiente manera:

$$\log c' = \log c'_r + \eta \cdot \Delta Y \quad (6)$$

donde $c' = c_x / c_r$, $c'_r = (1/a)^{1/b}$ es la concentración homóloga de Gerlach y $\eta = 1/b$ es la pendiente de la curva analítica, $\Delta Y = f(c')$

La relación entre $\log c'$ y Y es lineal para un rango de concentraciones. Pero para concentraciones muy altas, la curva analítica se inclina hacia el eje $\log c'$. Esto se debe a que hay simultáneamente emisión y absorción. La radiación emitida por los átomos más excitados del centro del microplasma es absorbida por los átomos externos más fríos.

Los equipos de medición miden ennegrecimientos y no intensidades de radiación. La relación entre estas dos magnitudes, la curva característica, es lineal para valores medios de S . En esa zona, a partir de la relación

$$\Delta S = \delta \cdot \Delta Y \quad (7)$$

es fácil calcular la concentración de un elemento si se conoce la curva analítica:

$$\log c' = \log c'_r + (\eta/\delta) \cdot \Delta S \quad (8)$$

Conociendo η , δ y c'_r se puede calcular la concentración relativa de cualquier elemento.

Sin embargo, para valores pequeños de S , es decir, para intensidades bajas, la curva característica deja de ser recta. Para resolver este problema, se han propuesto diferentes métodos de transformación. Una transformación de ennegrecimiento asocia a S una magnitud que varía linealmente con Y , aun para valores que no estén en la parte recta de la curva característica. Nosotros empleamos la transformación l :

$$l = s - (k - s) \cdot d \quad (9)$$

donde s es el ennegrecimiento reducido S/δ ; k es una constante que depende de las características de la placa ($k = S_L/\delta$) S_L es el valor de ennegrecimiento que corresponde al límite inferior de la zona recta; d es el factor de corrección de Seidel calculado para los ennegrecimientos reducidos:

$$d = s - \log (10^s - 1) \quad (10)$$

Esta transformación se aplica solamente a la zona subexpuesta de la curva característica. Para $s \geq k$, $s \equiv l$; la transformación es válida solamente para $s < k$.

Con esta transformación resulta

$$\begin{aligned} \Delta l &\equiv \Delta s = \Delta Y & s &\geq k \\ \Delta l &\equiv \Delta Y & s &< k \\ \log c' &= \log c'_r + \eta \cdot \Delta l & s &< k \end{aligned} \quad (11)$$

Conociendo c'_r , η y Δl para el par analítico, se puede calcular la concentración relativa de una muestra binaria AB. Para determinar c'_r y η es necesario contar con varias muestras homogéneas de los mismos elementos A y B en concentraciones conocidas y trazar la recta $\log c'$ vs Δl . Se ha preparado un programa de cálculo por computadora para calcular la transformación l . Todo este desarrollo es válido para una muestra compuesta por dos elementos.

El límite de detección depende de cada elemento. La tabla I⁽⁴⁾ muestra los límites de detección absolutos y relativos

de distintos elementos, según diferentes autores.

V. Preparación de muestras

Las muestras que deben ser analizadas cualitativamente en la microsonda a laser no requieren preparación previa. Este es un aspecto favorable del microanálisis por excitación a laser con respecto a otros métodos, ya que permite realizar análisis cualitativos de muestras que no puedan ser pulidas, como por ejemplo en fisuras o en materiales corroídos.

Si es necesario hacer un análisis cuantitativo, es conveniente pulir tanto las muestras incógnitas como los standards para que tengan todos la misma terminación superficial y asegurar la repetibilidad de los resultados. De esta manera, se elimina una posible fuente de error por motivos ajenos al análisis propiamente dicho.

No hay exigencias estrictas en cuanto al tamaño de las muestras. Si bien los fabricantes de la LMA 1 recomiendan no colocar muestras mayores que 100 mm X 100 mm X 70 mm ni que pesen más de 2 kg ⁽⁴⁾, en nuestro laboratorio, mediante procedimientos especiales, hemos podido analizar una muestra bastante pesada de 1 m de largo.

VI. Aplicaciones

La microsonda laser permite analizar microrregiones de muestras sólidas, sean éstas conductoras o no, buscando cualquier elemento, aun aquéllos de bajo número atómico.

El haz de laser se enfoca sobre la microrregión seleccionada mediante un microscopio, evaporando aproximadamente 10^{-6} gramos de material. Esta nube de vapor o microplasma puede ser analizada por espectrografía de emisión, espectroscopía de masas, absorción atómica o cromatografía gaseosa ⁽¹²⁾. En nuestro laboratorio se emplea el primero de los métodos nombrados.

Como no es necesario que las muestras sean conductoras ni que tengan un tamaño determinado ni que hayan sido preparadas especialmente, la microsonda laser tiene muchas y muy variadas

aplicaciones.

VI. 1. Aplicaciones a la metalurgia

La microsonda a laser se usa principalmente para realizar análisis cualitativos, haciendo una distinción entre elementos mayoritarios y aleantes ⁽¹³⁾. Resulta un arma poderosa para caracterizar inclusiones, granos, depósitos superficiales, y para encontrar las posibles causas de fracturas y otros defectos. En el laboratorio de microanálisis se ha analizado gran variedad de muestras, desde standards de aleaciones Zr-Sn hasta un eje de una máquina, que presentaba una zona corroída y que debía volver a utilizarse.

También se han hecho trabajos en el campo de la arqueología, como por ejemplo la identificación de los elementos presentes en un pectoral y un hacha ceremonial del siglo X, encontrados en la provincia de Catamarca. Ambas piezas eran demasiado grandes para ser colocadas en la microsonda electrónica. Se buscaba además realizar un ensayo no sensiblemente destructivo, y, en efecto, los cráteres dejados por la microsonda laser, de diámetro menor que $100\ \mu\text{m}$, pasan desapercibidos y las piezas se pueden exhibir.

También se han analizado los elementos presentes en la zona de fractura de un recipiente de acero inoxidable.

VI. 2. Aplicaciones a la biología

Se han detectado elementos metálicos como trazas en tejidos biológicos ⁽¹⁴⁾.

VI. 3. Aplicaciones a la geología

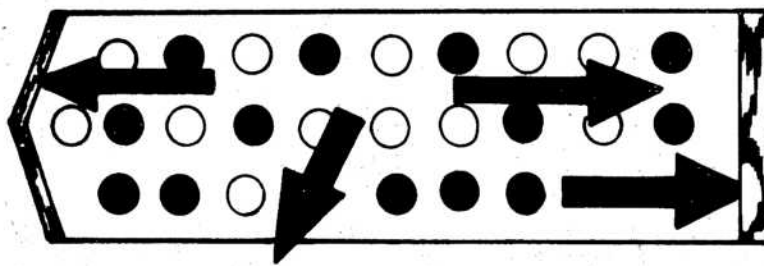
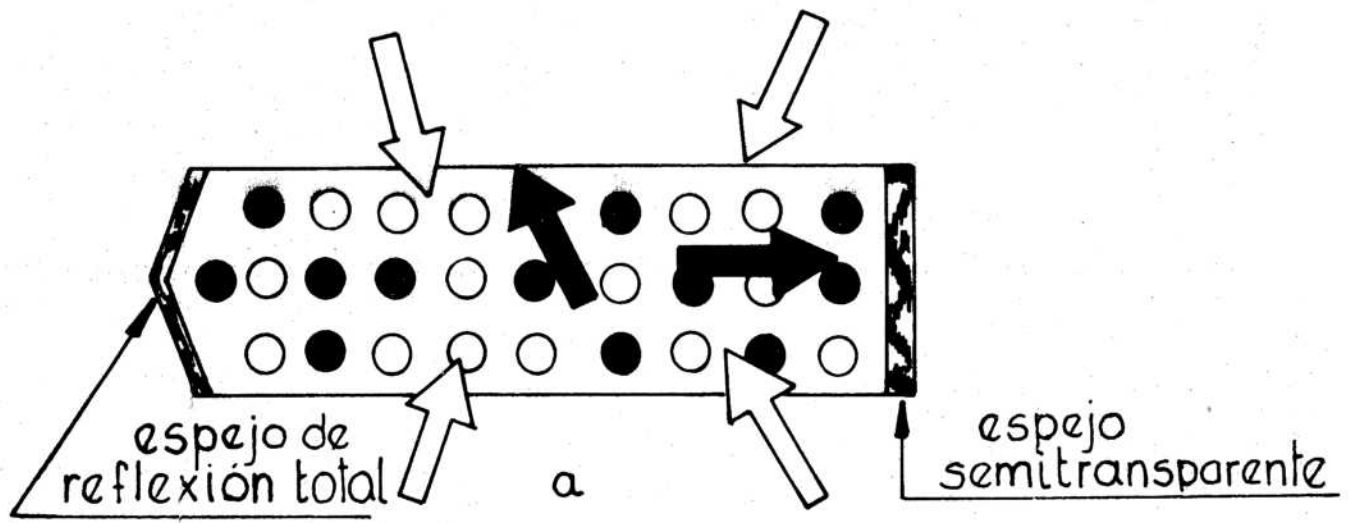
La microsonda laser se utiliza con éxito para detectar elementos presentes en distintos minerales ⁽¹⁵⁾ y meteoritos ⁽¹⁶⁾. Se han hecho análisis de aproximadamente sesenta minerales, identificando granos de diámetro menor que $200\ \mu\text{m}$. ⁽⁴⁾

VI. 4. Aplicaciones a cerámicos

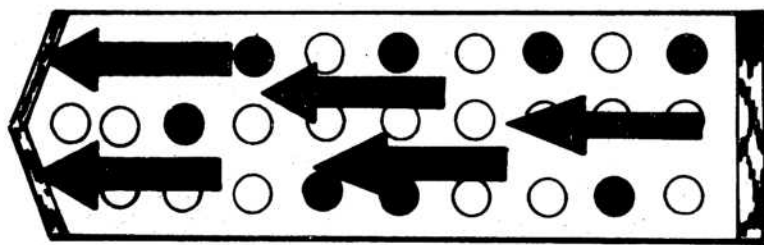
El equipo LMA 1 se utilizó para analizar un tubo cerámico que debía ser utilizado a posteriori. También se analizó una capa conductora depositada sobre unas bujías después de un tiempo de uso. Se encontró un depósito de plomo en la zona conductora. Las bujías se volvieron a armar y se usaron en otras condiciones de trabajo. Un segundo análisis sobre las mismas bujías permitió comprobar que todavía estaba presente el depósito de plomo, aunque en menor cantidad.

VI. 5. Aplicaciones a la criminología y química forense

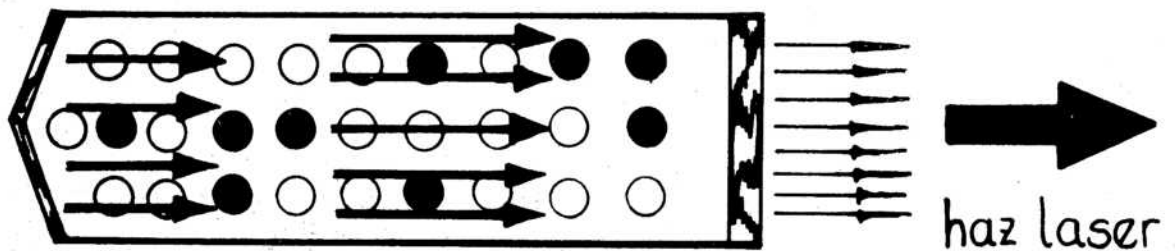
La criminología y la química forense también utilizan esta técnica de análisis. Los materiales sujetos a estudios y peritajes son muy diversos: restos de materiales en un incendio, restos de pinturas en telas de vestimentas después de un accidente de tránsito, trazas de plomo u otros metales en vestimentas, comprobación de fraudes en objetos supuestamente preciosos y muchos otros⁽¹⁷⁾.



b



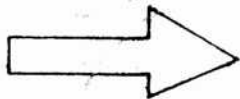
c



d

Fig. 1

Fig. 1.- La luz (flechas blancas) proveniente de la lámpara flash excita los átomos de Cr (puntos negros) en un laser de rubí y elevan su energía (puntos blancos). Al volver estos átomos a su estado energético original, emiten espontáneamente fotones (flechas negras) Si cada uno de éstos choca a su vez con otro átomo de Cr, estimula otra emisión. Los fotones emitidos en el proceso son reflejados por los espejos laterales y se desplazan de uno a otro extremo del cilindro cristalino hasta que finalmente son eyectados a través del espejo semitransparente, formando un haz de luz monocromática, no divergente y en fase.



Luz incidente.



Fotones espontáneamente emitidos.



Atomos de Cr no excitados.



Atomos de Cr excitados

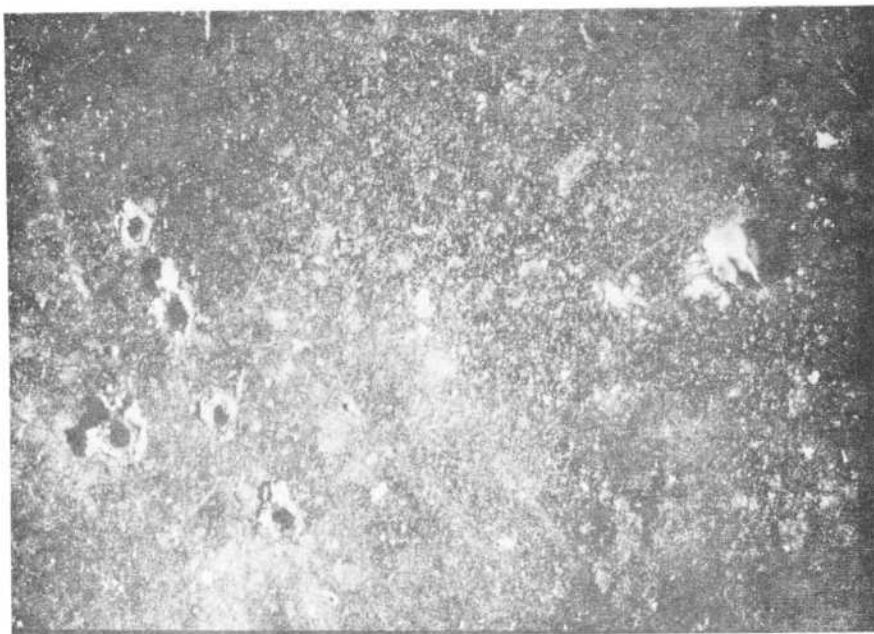


Fig. 4. Superficie de Zr irradiado con laser.

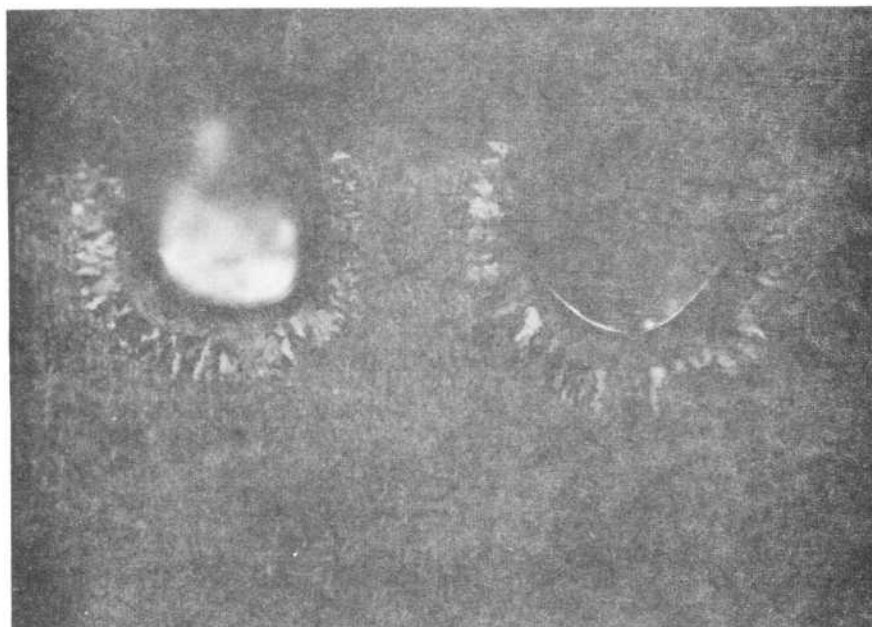


Fig. 5. Corte de dos cráteres. Zr. Tres disparos de laser. 200X

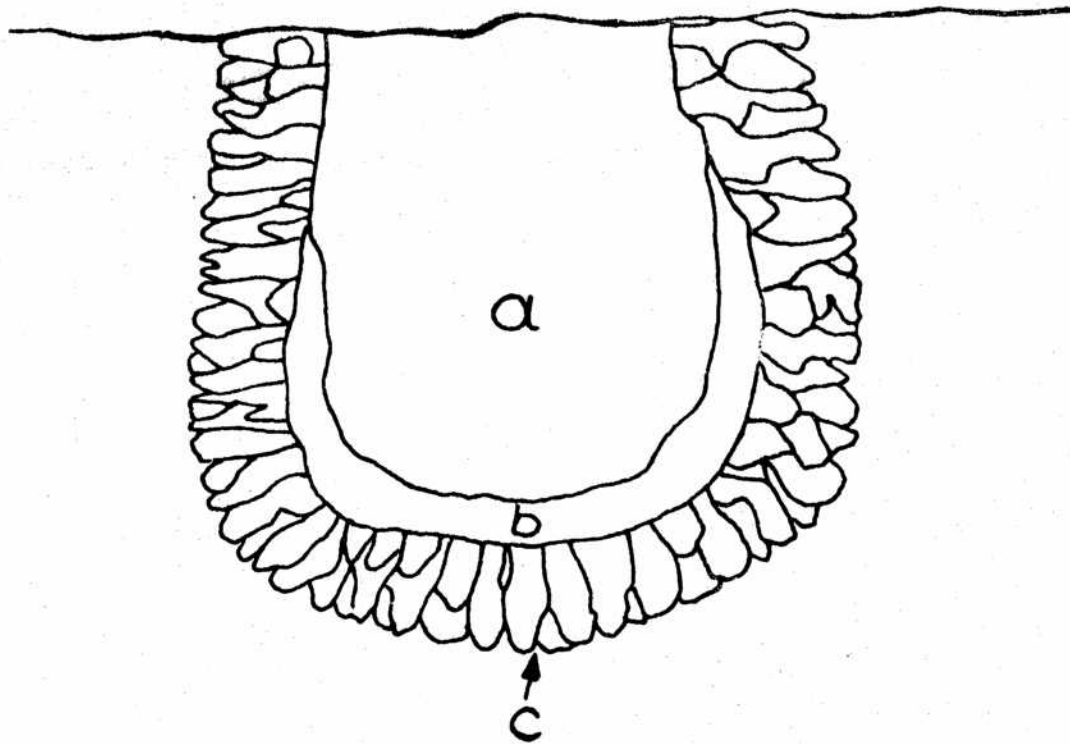


Fig. 6. Esquema de un cráter. a) zona de extracción; b) zona de fusión; c) zona recristalizada.

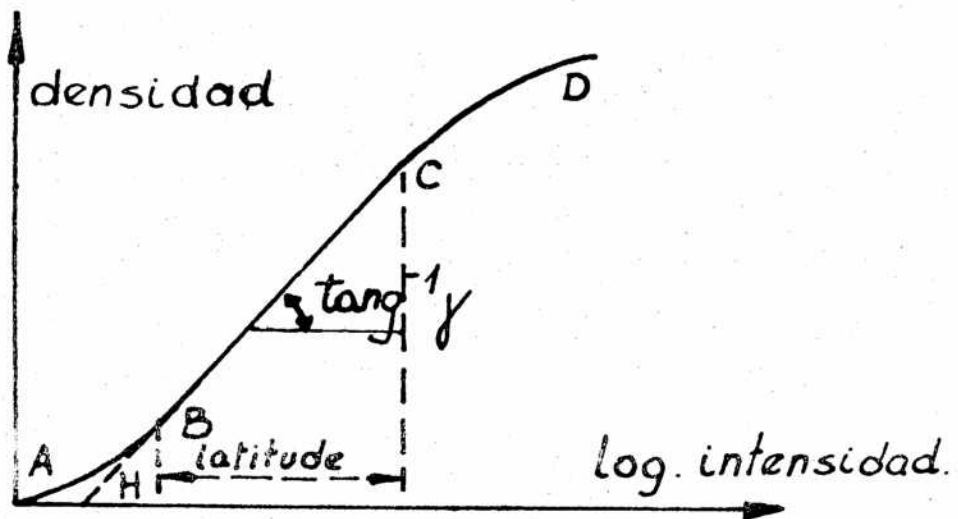


Fig. 7. Ejemplo de curva característica.

TABLA I

REFERENCIAS								
	a	b	c	d	e	f	g	h
El.	Concentración relativa (ppm)					Conc. Absoluta (gr.)		
Ag	10	+ 1000	10				10^{-13}	
Al	200	1000				$2,5 \cdot 10^{-9}$		
As		1000						
B	32	1000			11			
Ba		1000						
Be	12	1000	10		0,8		10^{-13}	
Bi	180	1000						
Ca		1000			24		10^{-13}	
Cd		1000						
Ce		1000						
Cu		1000	10	10		$5 \cdot 10^{-11}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-10}$
Co	700	1000	100			10^{-9}		$2,5 \cdot 10^{-10}$
Cr	60	1000	100		11	$1,5 \cdot 10^{-10}$		
Fe	240	1000		50	45			
Ga	80	1000						
Hg		1000						
Hf		> 1000						
In		1000						
Li		1000						
Mg		1000		10			10^{-13}	$3 \cdot 10^{-10}$
Mn	40	1000	100	20		$6 \cdot 10^{-11}$	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-10}$
Mo		1000	100		21	$4 \cdot 10^{-9}$		
Na		1000						
Nb		1000						
Ni	210	1000	100		25			10^{-9}
P	> 1000	1000						
Pb	> 200	1000	100		30			$4,5 \cdot 10^{-10}$
Si	270	1000		20		$3 \cdot 10^{-10}$		10^{-8}
Sn	480	1000	10		50			$3 \cdot 10^{-9}$
Tl	280	1000	100		20	$5 \cdot 10^{-10}$		$4 \cdot 10^{-10}$
U		1000						
V	830	1000	100					
Zn		1000						
Zr		1000	1000					$5,5 \cdot 10^{-9}$

REFERENCIAS SOBRE LA TABLA I

(Laser Mikrospektral Analysator LMA 1 - Carl Zeiss aus JENA)
Druckschriften Nr. 32-372 b-1

a) Aleaciones de Cu, Al y Fe.

The laser as a Source of excitation in emission Spectroscopy.

SWAINE, D.

Hilger Journal, Nº 11.

b) Pulvimetalurgia del Grafito.

Idem a a)

c) Análisis de Anfibolita.

Erfahrungen mit dem LMA 1 in der kriminaltechnik und der forensischen Chemie.

NEUNINGER, N.

Jenaer Rsch., 1970.

d) Ver Referencia 6 a)

e) Análisis de Alúmina (Al₂O₃)

WHITEHEAD, A. - HEADY, H.

Appl. Spectr. 22, 7 (1968)

f) Aceros.

Spektralanalytische Untersuchungen in Stählen mit dem Laser-Mikrospektralanalysator.

WOLKMANN, P.

Deutsche Akademie der Wiss. zu Berlin 1969.

g) Pulvimetalurgia.

Ein Versuch zur Laser Mikrospektralanalyse

MATSUSHITE, J. - TUNEKO, Y. - SUZUKI, S.

Tagung Analyt. Messverf. für Kurzzeitspektr. Tokio 1969.

h) Teoría de Aleaciones.

The laser microprobe spectrochemical analysis

KATSUNO, Y. - SUNAHARA, H. - MORITA, K.

Analyt. Forshung 16, 151 (1967)

Aclaración:

En columna b) el signo + vale para todos los valores tabulados sobreentendiéndose como "menos de 1000" salvo que indique lo contrario.

Referencias

- (1) A.L. Schawlow y C.H. Townes - Phys. Rev. 112. 1940. (1958)
- (2) T.H. Maiman - Nature - 187. 493. (1960)
- (3) F. Brech y L. Cross - Appl. Spectr. - 16. 59. (1962)
- (4) H. Moenke y L. Moenke-Blankenburg - Laser Microspectrochemical Analysis - Adam Hilger. London. (1973)
- (5) A. Agafitel, C. Fenic, M. Ibasesen y A. Zisu - Rev. Roum. Phys. Tome 17. N^o 8. 1001. Bucarest. (1972)
- (6) B.H. Soffer y R.H. Hoskins - Nature - 204. Oct.17 (1964)
- (7) J.F. Ready - J. Appl. Phys. 36. 2. 462. (1968)
- (8) George Harrison.- Tables of Wavelengths and Intensities of the Principal Atomic Spectrum Lines in the Range 10000 - 2000 Å. M.I.T. (1939)
- (9) A. Gatterer und J. Junkes - Atlas der Restlinien. Eds. Specola Vaticana, Roma. (1947)
- (10) A.B. Calder - Photometric Methods of Analysis. Adam Hilger Ltd. Londres. (1969)
- (11) T. Török y K. Zimmer - Quantitative evaluation of spectrograms by means of \mathcal{L} -transformation. Heyden and Son Ltd (1972)
- (12) I. Harding-Barlow, K.G. Snetsinger y K. Keil - Laser Microprobe instrumentation, en "Microprobe Analysis", Edit. by C.A. Andersen. John Wiley. (1973)
- (13) M. Margoshes - Application of the laser microprobe to the analysis of metals, en "Microprobe Analysis". Edit. by C.A. Andersen. John Wiley (1973)
- (14) I. Harding-Barlow, R.C. Rosan - Application of the laser microprobe to the analysis of biological materials, en "Microprobe Analysis", Edit. by C.A. Andersen. John Wiley (1973)
- (15) K. Keil y K.G. Snetsinger - Applications of the laser microprobe to geology, en "Microprobe Analysis, Edit. by C.A. Andersen. John Wiley (1973).
- (16) A. Petrakiev, G. Dimitrov, S. Beltschew y N. Nikolow. Jena Rev. 1. (1970)
- (17) H. Neuninger - Mikrochimica Acta. IV. 239. (1970)

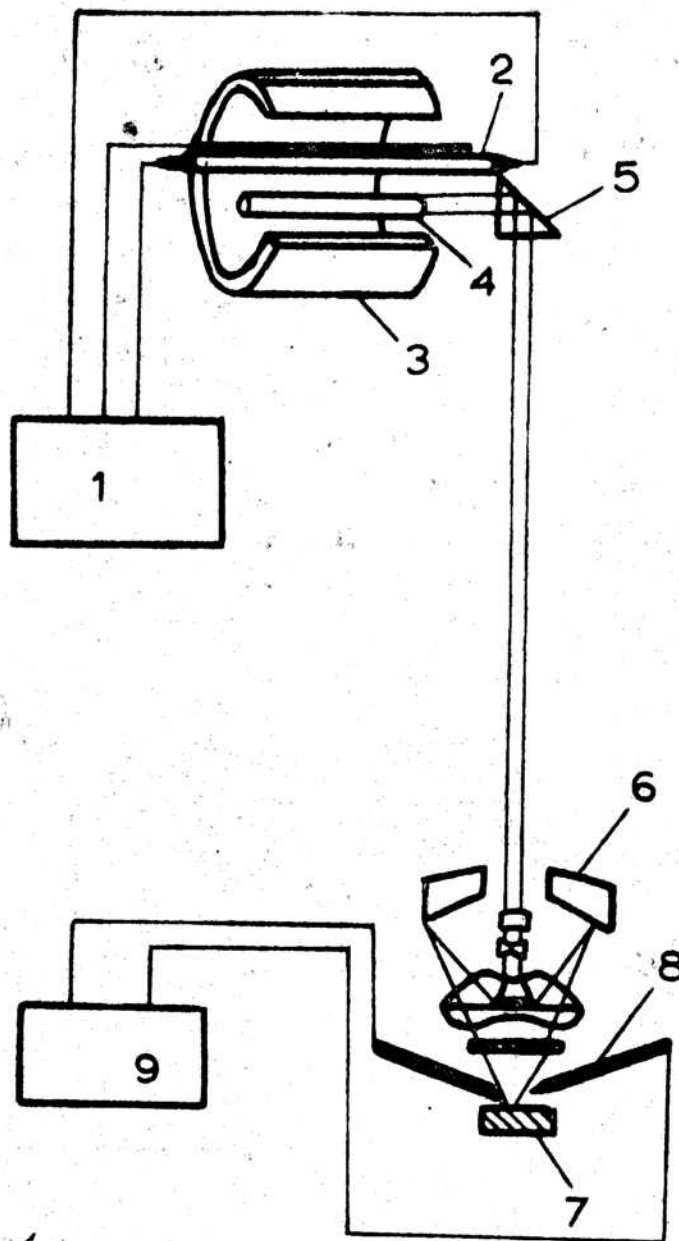
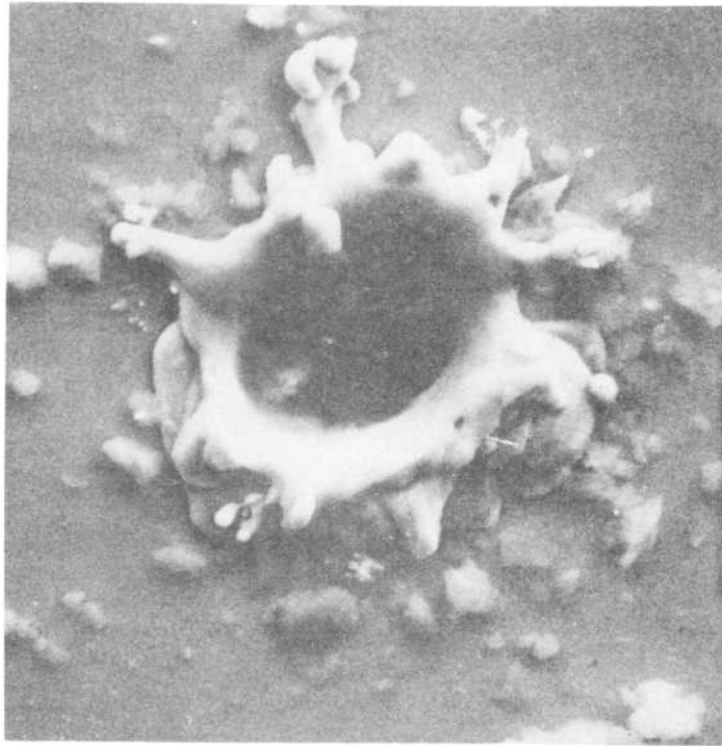


Fig. 1 - Diagrama simplificado del principio del microanalizador por excitación a laser. Alimentación de los electrodos de sobreexcitación del microplasma.-



**Cráter producido por el impacto del haz laser
sobre una muestra pulida de acero.**

**Micrografía obtenida con el Microscopio electrón-
ico de barrido. Aumento 1000.**

Diámetro del cráter 31 micrones aprox.

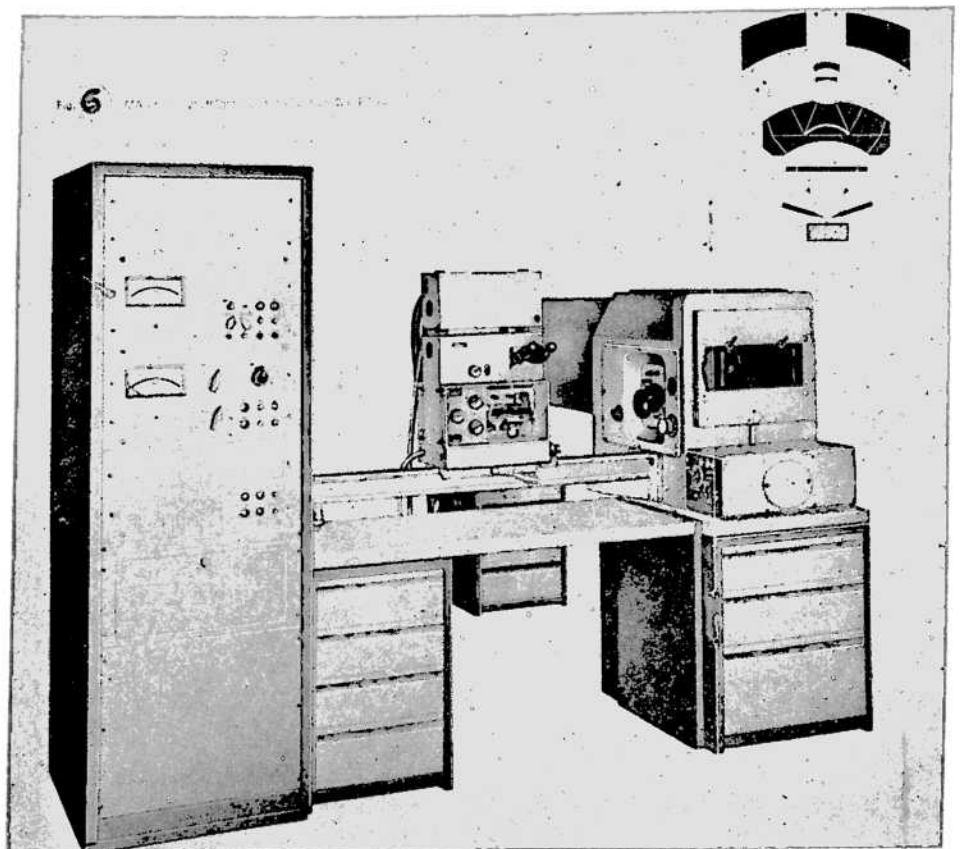


Fig. 6.- Vista de conjunto del Equipo Microanalizador LMA 1.-
Izquierda: mueble simple conteniendo las fuentes de tensión.
Centro: Banco óptico, microscopio y cabezal Laser.
Derecha: Espectrógrafo.