

INTRODUCCION AL MICROANALISIS

CARLOS BARBA SOLANA
JUAN LUIS BALDONEDO RODRIGUEZ

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX)

1. ASPECTOS GENERALES

El microscopio electrónico de barrido (SEM), es una herramienta muy versátil para estudiar materiales sólidos, por la variedad de interacciones que se dan entre el haz de electrones y la muestra. Fig. 1 (Woldseth, 1973).

Una de estas interacciones, la emisión de rayos X característicos constituye la base de la espectrometría de dispersión de energía de rayos X.

1.1. NATURALEZA DE LOS RAYOS X

Hasta finales del siglo XVIII se creyó que la luz estaba formada por corpúsculos emitidos por los cuerpos luminosos. En 1870 Maxwell desarrolló las ecuaciones de propagación de las ondas electromagnéticas y se comprobó que la luz se comportaba de acuerdo con ellas. Se aceptó en consecuencia, que la luz era una radiación electromagnética.

El conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas conocidas constituyen un espectro continuo de una amplitud extraordinaria, como viene indicado en la fig. 2.

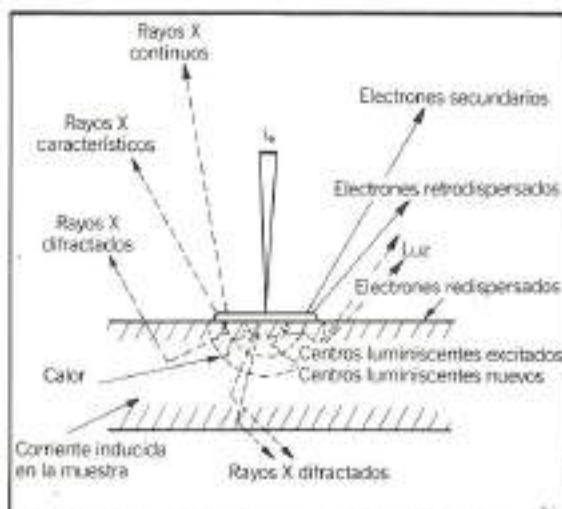


FIGURA 1. Representación esquemática de las interacciones haz electrónico-muestra.

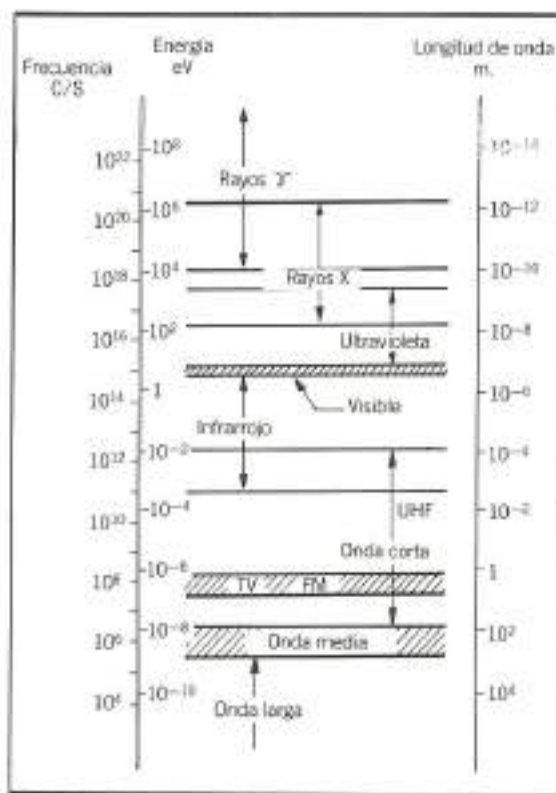


FIGURA 2. Espectro de radiación electromagnética.

Hacia el año 1900 empezaron a estudiarse ciertos fenómenos provocados por radiaciones luminosas que no podían ser explicados por la teoría electromagnética, uno de estos fenómenos era el llamado efecto fotoeléctrico. Tales fenómenos fueron explicados satisfactoriamente por Plank y Einstein a principios de este siglo. Para ello admitieron que las ondas electromagnéticas están constituidas por paquetes de ondas, denominados fotones o cuantos de radiación. Cada fotón posee y transporta una determinada cantidad de energía que es proporcional a la frecuencia de su onda.

Cuando se bombardean los átomos de una muestra mediante un haz de electrones libres, tal

como ocurre en un SEM, alguno de estos electrones sufren choques inelásticos en los que ceden a los átomos de la muestra una parte significativa de su energía cinética, esta energía provoca transiciones de los electrones atómicos a niveles de mayor energía, quedando los átomos excitados. Estos electrones al retornar a su nivel fundamental emiten la energía absorbida en forma de fotones de energía característica, que viene dada por la conocida expresión:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

siendo E_2 la energía del nivel excitado y E_1 la del nivel fundamental, ν la frecuencia característica del fotón y h la constante de Planck.

La detección de estos fotones permite hacer el análisis químico elemental del volumen de muestra que sufre la interacción con el haz de electrones. En el SEM este volumen es función del área barrida y de la penetración del haz de electrones, circunstancias que deben ser tenidas en cuenta (Coslett y Duncumb, 1956). En el detector cada fotón debe ceder su energía íntegra. A estas determinaciones se las denomina espectrométricas, y espectrómetros a los dispositivos que las realizan.

2. ESPECTOMETRIA

2.1. DETECTORES DE RADIACION

El espectrómetro consta de detector y cadena electrónica. Los detectores basados en el carácter ionizante de la radiación característica emitida por la muestra, miden la variación de la conductividad que experimenta un material sobre el que incide la radiación, lo cual se consigue midiendo la corriente obtenida al aplicar un campo eléctrico de suficiente intensidad, para evitar la recombinación de los portadores de carga. Se subdividen estos detectores en tres tipos: cámaras de ionización, detectores proporcionales y detectores de semiconductores.

2.1.1. Cámaras de ionización. Las cámaras de ionización están constituidas por un recipiente lleno de un gas a una determinada presión, en el que se sitúan dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial V , Fig. 3. Al incidir un fotón provoca la ionización de dicho gas y el campo eléctrico existente hace que se produzca un impulso eléctrico que, en determinadas condiciones, puede indicar la naturaleza y energía de la radiación incidente.

Si un haz de radiación monoenergética de intensidad constante interacciona con el gas de la

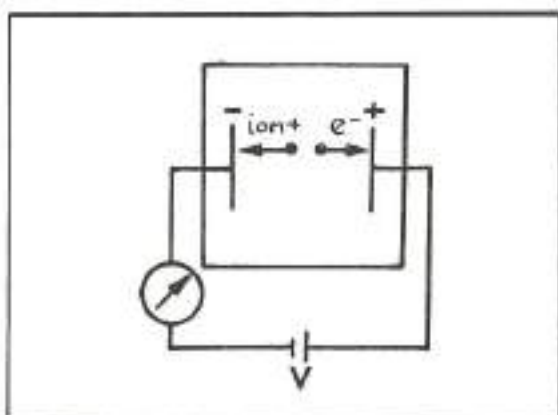


FIGURA 3. Cámara de ionización.

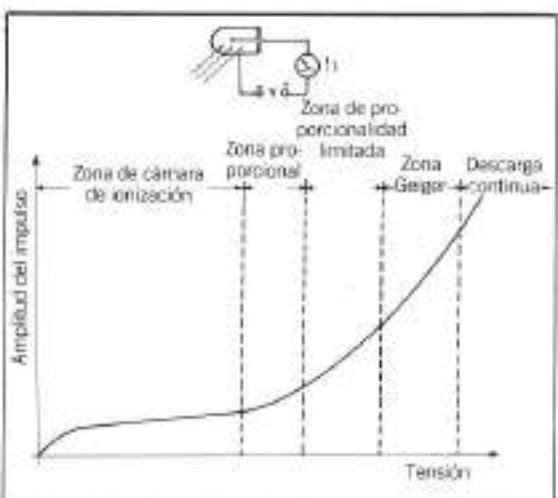


FIGURA 4. Variación de la amplitud del impulso frente a la tensión de polarización.

cámara de ionización (Fig. 4), se produce una corriente eléctrica cuya intensidad es función de la tensión aplicada a los electrodos, del gas o gases utilizados para llenarla, de la presión de llenado y de las dimensiones de la cámara. Las corrientes medidas son del orden de 10^{-12} A, por lo que se hace imprescindible una amplificación.

2.1.2. Detectores proporcionales. Al aumentar la tensión de una cámara de ionización por encima del Valor V_0 aparece un fenómeno de multiplicación en el que se basa el contador proporcional.

Este fenómeno es debido a que los electrones formados por la ionización, adquieren, en su camino a través de la cámara, energía suficiente para ionizar por choque a otros átomos neutros liberándose cargas que pasan a engrosar la corriente inicial. Los nuevos electrones libres son, a su vez, capaces de producir otros iones.

En estos contadores puede definirse un factor de multiplicación,

$$A = \frac{n}{n_0}$$

siendo A el factor multiplicador, n el número de electrones colectados y n_0 el número de electrones primitivamente formados por la ionización producida por los fotones. Los valores de A dependen del potencial aplicado y oscila entre 10^2 y 10^4 ; por encima de estos valores aparece un fenómeno de inconstancia de A .

Estos detectores al dar impulsos de mayor amplitud son más sensibles que las cámaras de ionización, sin embargo la resolución energética es peor que la de éstas. Su eficacia es, también, del mismo orden que la de una cámara de ionización.

2.1.3. Detectores de semiconductores. Un fotón al incidir sobre la superficie de un semiconductor puede liberar una gran cantidad de portadores de carga eléctrica y si estos están sometidos a la acción de un campo eléctrico se genera un pulso de carga. Este comportamiento es muy semejante al observado en las cámaras de ionización, si bien presenta mejores rendimientos y resolución energética.

Los detectores de semiconductor son estructuras cristalinas fabricadas básicamente con germanio o silicio. Estos elementos poseen cuatro electrones de valencia que comparten con sus átomos vecinos en enlaces de tipo covalente. Estos enlaces originan uniones muy rígidas y los electrones resultan por ello localizados en posiciones fijas de la red cristalina, de manera que el establecimiento de un campo eléctrico no implica desplazamiento de portadores de carga, a no ser que los electrones de enlace "adquieran" energía para vencer las fuerzas de ligadura quedando libres para desplazarse. Esto es, de hecho, lo que sucede en mayor o menor medida en los materiales no conductores, debido a la agitación térmica.

La energía precisa para romper uno de estos enlaces determina, por tanto, las características eléctricas de un sólido. Si su valor oscila alrededor de 1 eV, el cristal es un semiconductor, atendiendo este nombre al hecho que, a temperatura ambiente, la densidad de portadores de carga libres es pequeña respecto a un conductor, pero excesiva para poderlo considerar aislante. La presencia de átomos de especie distinta motiva, en general, aumentos en la conductividad.

Disminuyendo la temperatura de un cristal semiconductor suficientemente, puede conseguirse un comportamiento similar al de un aislante, obteniendo de esta forma un detector de

radiación siempre que los fotones incidentes sean capaces de romper las fuerzas de enlace.

Si se hace incidir sobre uno de estos semiconductores, adecuadamente enfriados, un flujo de fotones capaces de romper los enlaces y se somete al cristal semiconductor a un campo eléctrico lo bastante intenso como para evitar la recombinación entre los electrones y los huecos producidos en la rotura de los enlaces, los portadores de carga liberados aparecerán en el circuito exterior, constituyendo un impulso "testigo" de la detección.

La utilización de un cristal de un material aislante como detector, que podría obviar la necesidad de refrigeración, no constituye una solución válida, por la alta probabilidad de recombinación y la mayor energía necesaria para romper los enlaces.

Si se desea que la carga eléctrica entregada por un dispositivo de semiconductor como el descrito, suministre información espectrométrica, es preciso que la radiación incidente ceda toda su energía al cristal, en cuyo caso habrá proporcionalidad. Ello implica el emplear cristales de dimensiones adecuadas, y a la vez, campos eléctricos intensos para evitar la recombinación de portadores. Ambas condiciones no son del todo independientes; la presencia de impureza hace que no se pueda aumentar ilimitadamente el valor del campo aplicado, pues la corriente parásita crece con la intensidad del campo originando un ruido electrónico que tiende a ser del mismo orden que la señal a medir. Asimismo, se puede provocar calentamiento por la disipación térmica asociada al paso de corriente, lo cual desestabilizaría el detector.

Las anteriores razones justifican que, aunque la concepción del detector resulta simple, su realización sea compleja, hasta 1975 no fue posible desarrollar una tecnología que permitiese comercializarlos; a estos detectores (Fig. 5), se les denomina "homogéneos", "intrínsecos" o "ultrapuros". De desarrollo y comercialización anterior a los detectores "ultrapuros" son los denominados "compensados". El material de partida de los detectores "compensados" (Fig. 6), es un semiconductor impurificado deliberadamente con átomos de un elemento químico determinado y en concentración controlada. Suelen emplearse, para impurificar, elementos del grupo III del Sistema Periódico, tales como el boro o el indio. El detector propiamente dicho se obtiene al compensar el defecto de carga "útil" de estas impurezas con la carga aportada por otras impurezas, las cuales son normalmente de litio.

Aplicando un campo eléctrico al detector se

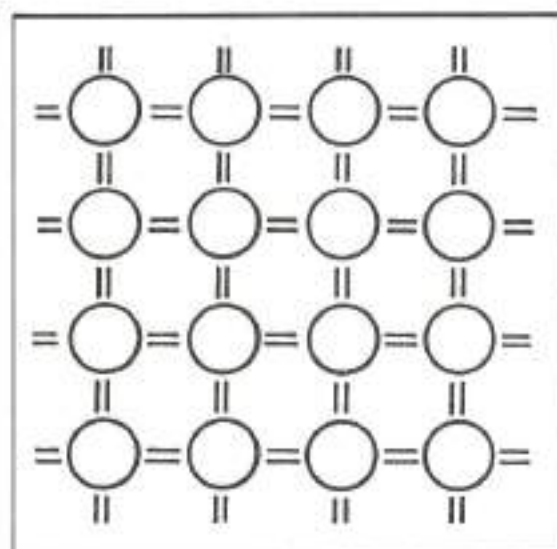


FIGURA 5. Esquema de un detector ultrapuro.

provoca la llamada polarización inversa y se obtiene una separación de cargas quedando, el detector, dividido en tres zonas, fig. 7, una zona N en que predominan los átomos de litio y hay un exceso de electrones (carga negativa), otra zona central con carga compensada o zona intrínseca y, una tercera zona donde predominan los átomos de boro donde hay un exceso de carga positiva denominada zona P.

Cuando un fotón incide en la zona intrínseca se genera una carga eléctrica, proporcional a la energía del fotón, que es barrida por el campo eléctrico que origina la polarización inversa y recogida por el circuito exterior que la transporta al sistema registrador.

Los detectores de silicio-litio, Si (Li), son los que se utilizan, actualmente, para detectar las radiaciones X blandas (desde 1 a 40 KeV) rango al que pertenecen las radiaciones X fluorescentes que se producen en las muestras observadas en los microscopios electrónicos por su interacción con el haz de electrones. Estos detectores tienen

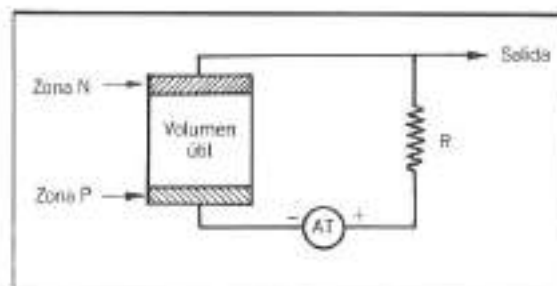


FIGURA 7. Detector de semiconductor.

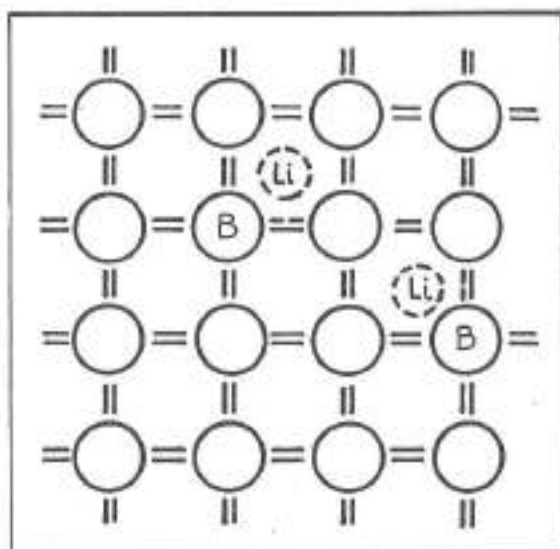


FIGURA 6. Esquema de un detector compensado.

que ser refrigerados con nitrógeno líquido para disminuir la formación de portadores por efecto térmico. La resolución energética de estos detectores es mejor que la conseguida con los detectores de germanio pero su rendimiento es menor.

2.2. CADENA ELECTRONICA

Tanto en los detectores de ionización gaseosa como en los de estado sólido se produce la liberación y movimiento de cargas eléctricas por la interacción con el fotón analizado, la carga total generada por cada fotón detectado debe ser proporcional a su energía. Dicha carga resulta de la integración del impulso de corriente eléctrica y es del orden de 10^{-10} a 10^{-11} culombios. Debido a efectos térmicos, fundamentalmente, esta información viene superpuesta al ruido propio del dispositivo de detección.

El detector puede considerarse como un dispositivo que, por la interacción con el fotón, genera una tensión y entrega la carga producida a

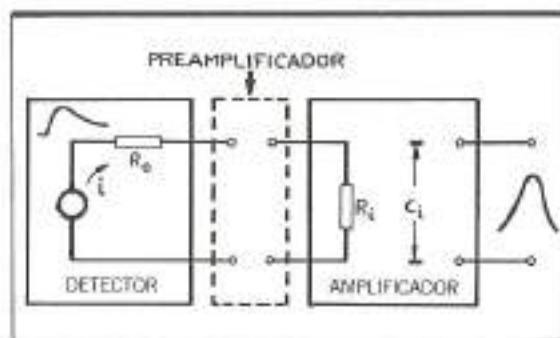


FIGURA 8. Circuito simplificado. Equipos de detección.

través de una resistencia. Su salida se hace a través de un preamplificador, fig. 8, que no modifica la amplitud ni la forma de la señal, realizando el acoplamiento de impedancias entre el detector y el amplificador.

El amplificador recibe el pulso de corriente, cuya forma, amplitud y duración no son adecuadas para registrarlos. Se trata de impulsos de subida rápida y de caída lenta, con una duración que puede llegar al centenar de microsegundos. En estas condiciones si el número de impulsos que llegan al amplificador es elevado no podrá procesarlos independientemente dando lugar al fenómeno denominado "apilamiento", cuando ocurre esto, el amplificador entregará impulsos que no corresponden a una detección única, sino a la superposición de varios impulsos.

Para evitar problemas el amplificador aumenta la magnitud de los impulsos y los hace simétricos y disminuye su duración haciéndolos así compatibles con los analizadores.

Las características de un buen amplificador se pueden resumir en los puntos siguientes:

- Factor de amplificación o ganancia suficiente.
- Linealidad de amplificación.
- Rapidez de operación que le permita analizar un número elevado de impulsos.
- Estabilidad.
- Buena relación señal ruido.

Para evitar la detección del ruido electrónico, al menos en parte, se coloca a la salida del amplificador un discriminador de amplitudes. La misión de este circuito consiste en entregar un impulso de salida cada vez que recibe un impulso de amplitud mayor que un valor prefijado.

2.3. ANALIZADORES MONOCANALES Y MULTICANALES

2.3.1. Analizadores monocal. El analizador monocal está constituido esencialmente por dos discriminadores con distinto nivel y cuya misión es registrar el número de impulsos con amplitud comprendida entre ambos niveles. La anchura del canal, definida por la diferencia entre los dos niveles debe poder ajustarse a todo lo ancho del espectro, que se desea investigar. Las salidas de los dos discriminadores se envían a un dispositivo de anticoincidencia temporal, fig. 9.

Los analizadores monocanales son útiles por su resolución y sensibilidad para ciertas medidas, en otros casos, cuando se recibe un espectro completo de energías, mientras se cuentan los impulsos de amplitud correspondiente a una determinada posición del canal, se ignoran todos los demás impulsos que están llegando al detector

lo cual puede ser una pérdida de información esencial.

2.3.2. Analizadores multicanal. La idea primitiva para obtener un analizador multicanal consistió en agrupar múltiples analizadores monocanales de tal manera que cada discriminador, hecha excepción del primero y del último, define el límite superior de un canal y el límite inferior del siguiente. El multicanal de este tipo es de operación rápida pero tiene una gran cantidad de componentes lo que hace crecer la probabilidad de fallo instrumental y la aparición de inestabilidades que varíen los umbrales de discriminación, apareciendo el error de linealidad diferencial que es típico de este tipo de analizadores.

Hay otro tipo de analizadores multicanales, más lentos, pero mucho más precisos, con posibilidad de mayor número de canales y menos complicados desde el punto de vista electrónico.

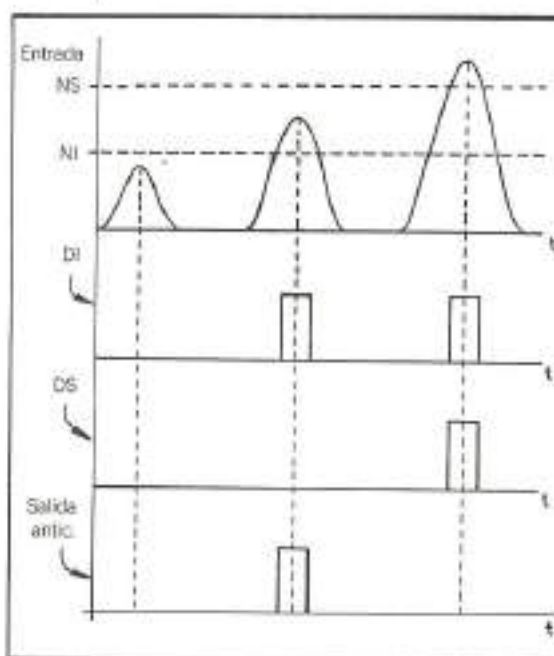


FIGURA 9. Analizador monocal.

NI = Nivel inferior
NS = Nivel superior
DI = Discriminador inferior
DS = Discriminador superior.

Su funcionamiento se basa en la conversión de cada impulso en un intervalo de tiempo proporcional a su amplitud, ello se consigue utilizando la descarga lineal de una capacidad "Capacidad memoria", fig. 10, que se carga a la tensión máxima del impulso a registrar. El tiempo que dura la descarga lineal se autoriza el funcionamiento de un oscilador de alta precisión de tal

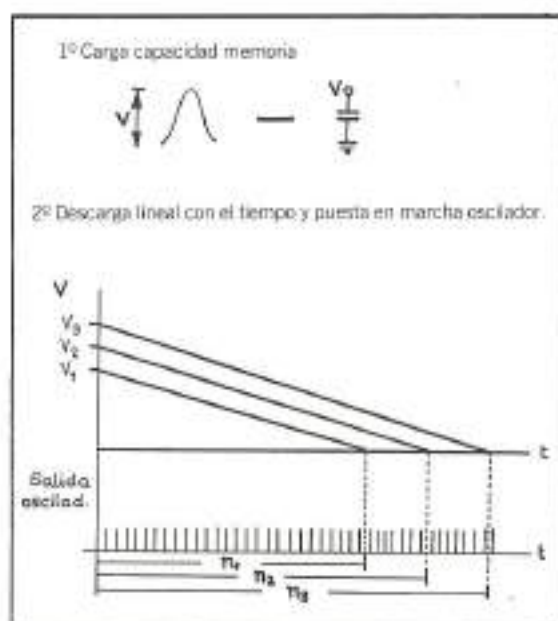


FIGURA 10. Convertidor analógico-digital.
 n_1 , n_2 , n_3 son los números de canales donde debe acumularse una información.

manera que, el convertidor analógico-digital que se ha descrito, entrega un número de ciclos del oscilador proporcional a la amplitud del impulso analizado.

Este número se va a corresponder con el del canal en que la información debe acumularse, posicionando así una escala de direcciones. El proceso siguiente es sumar una unidad en el canal correspondiente. Tal configuración se corresponde a la de una celda de memoria análoga a las utilizadas en los ordenadores digitales.

Desde que recibe el impulso del detector hasta que se almacena la información en el canal correspondiente la entrada al convertidor analógico-digital queda bloqueada y no puede recibir nuevos impulsos, autorizándose de nuevo el análisis cuando ha finalizado el proceso.

Estos analizadores poseen mejor linealidad diferencial y mayor estabilidad de operación que los basados en discriminadores múltiples.

Los detectores descritos son la base del microanálisis y van, generalmente, asociados a un microscopio electrónico. Esta asociación constituye la base del microanálisis.