

TECNICAS MICROANALITICAS POR (FRX)

CARLOS BARBA SOLANA
JUAN LUIS BALDONEDO RODRIGUEZ
 Laboratorio Central de
 Estructuras y Materiales (CEDEX)

1. TECNICAS MICROANALITICAS

1.1. DISPERSION DE ENERGIA DE RAYOS X

El proceso de operación de estos espectrómetros se esquematiza en la Fig. 1. El elemento básico es el detector de Si (Li). Estos son estructuras cristalinas de silicio impurificadas deliberadamente con átomos 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.

El haz de electrones que barre la muestra genera una señal de rayos X que llega a una ventana de berilio, pasa a través de ella y llega al detector Si (Li) donde se crean pares electrón-hueco.

El número de pares creados, esto es la variación de carga eléctrica, es proporcional a la energía del fotón detectado. Este hecho fundamental permite la utilización de estos detectores como sistema de medida de la energía de los fotones. Aplicando un campo eléctrico al detector se provoca la denominada "polarización inversa" que barre la carga eléctrica, generada por el fotón, hacia el circuito exterior que la transforma y transporta al sistema registrador.

1.1.1. Análisis cualitativo. El análisis cualitativo está basado en el hecho, descubierto por Moseley,

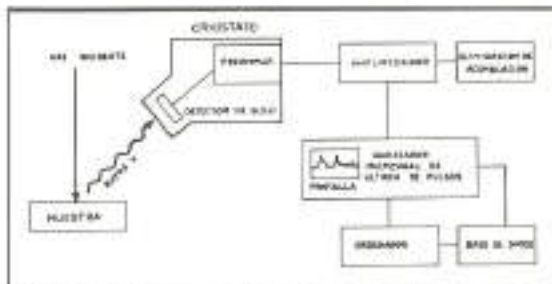


FIGURA 1. Esquema de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS).

de que utilizando el mismo elemento como anticátodo, aparecen las mismas líneas espectrales a una longitud de onda determinada, lo que quiere decir, que la longitud de onda (o frecuencia) de la radiación emitida es función del número atómico. Esto queda reflejado en la ley de Moseley:

$$\nu^{1/2} = K(Z - \delta)$$

El número de líneas excitadas se va haciendo más complejo a medida que se complica la estructura atómica. Fig. 2.

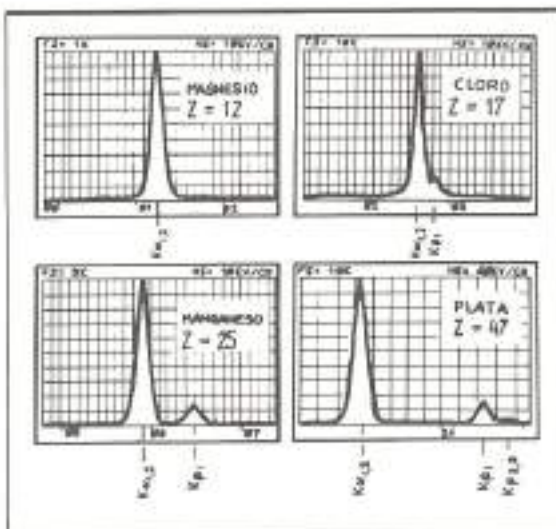


FIGURA 2. Espectros característicos del magnesio, cloro, manganeso y plata. (Woldseth).

Dado que en el sistema detector-registrador utilizado por el EDS, las líneas espectrales aparecen en forma de picos más menos anchos y que debido a esta anchura es imposible detectar los dobletes.

La altura aproximada de los picos de una familia, es una información importante para identificar los elementos, ya que cualquier variación de los valores tabulados para estas alturas relativas, puede ser interpretado como una identificación

errónea o como la influencia de un segundo elemento.

1.1.2. Análisis cuantitativo (ZAF). Castaing, en 1951, propone un método para obtener análisis químicos cuantitativos de zonas microscópicas previamente seleccionadas, utilizando dispositivos ópticos convencionales o electrónicos.

La ecuación propuesta por Castaing sirve de base para el método ZAF está actualmente bien comprobada, si bien sigue siendo objeto de estudio en algunos aspectos de los que cabe destacar las correcciones requeridas para elementos ligeros.

El método ZAF engloba tres efectos fundamentales que es preciso considerar a la hora de calcular las intensidades de los picos con fines cuantitativos. Estos factores son:

- **Factor Z**, que tiene en cuenta la fracción de electrones retrodispersados y el efecto de frenado de los electrones en el interior de la muestra. Este factor Z se denomina "factor de número atómico".
- **Factor F de fluorescencia**, tiene en cuenta la radiación X característica de otros elementos de la muestra, y la radiación X continua.
- **Factor A de absorción**, tiene en cuenta los fenómenos de absorción de la radiación X en el interior de la muestra.

La ecuación de corrección se puede expresar de la forma:

$$C_i = (ZAF) \cdot K_i$$

siendo C_i , la concentración en tanto por ciento en peso del elemento analizado, K_i , la razón de intensidades de la radiación característica del elemento en la muestra y el patrón, esto es:

$$K_i = I_i/I_j$$

El microanálisis por EDS ofrece resultados comparables a otros métodos de análisis, p.e. absorción atómica, si los patrones presentan características semejantes que permitan aplicar con fiabilidad la corrección ZAF. Esto implica, principalmente, un rango de composición química semejante, tipos de enlace iguales, estructura cristalina análoga y preparación de la muestra equivalente.

Cuando la obtención de patrones que cumplan las condiciones mencionadas no es posible, se recurre a patrones formados por elementos puros, haciendo las correcciones que tiene en cuenta el tipo de enlace, la composición y la estructura cristalina, vía consideraciones teóricas. Los resultados, en estos casos, son sólo semicuantitativos, pero su precisión y frecuentemente su exactitud junto con sus casi nulas exigencias experimentales, hace que sean sumamente valiosos.

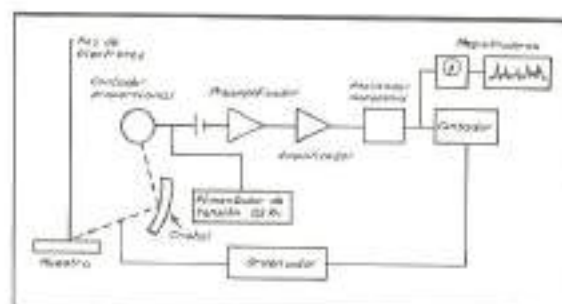


FIGURA 3. Esquema de un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda de rayos X (WDS).

1.2. DISPERSION DE LONGITUDES DE ONDA DE RAYOS X

El análisis de la radiación X emitida por la muestra se realiza mediante espectrómetros de dispersión de longitudes de onda. Estos espectrómetros constan de un cristal analizador, Fig. 3, tallado de forma que los planos de difracción queden paralelos a su superficie y utilizan, normalmente, un detector proporcional.

Puesto que el ángulo de emergencia (1) de los rayos X no tiene que variar al cambiar el ángulo de Bragg, los ángulos de incidencia y reflexión sobre el cristal analizador deben ser idénticos y, además, la intensidad recibida en el detector tiene que ser máxima. El sistema de detección debe cumplir una serie de requisitos, que hacen que su mecánica sea relativamente complicada. Estos requisitos son:

- A. Que el cristal analizador equidiste de la fuente de rayos X y del detector.
- B. Que los cristales analizadores sean curvados, siguiendo los principios de Johann y Johansson, lo que implica que el punto de impacto del haz sobre la muestra, el cristal analizador y el detector se encuentren sobre una hipotética circunferencia, denominada círculo de Rowland, Fig. 4.

El número de espectrómetros, que en la mayoría de los microscopios que se fabrican es de dos, condiciona el número de elementos que pueden determinarse simultáneamente. Cada uno de ellos dispone de un mecanismo manual o automático que permite cambiar el ángulo que forma el cristal analizador con el haz de rayos X, para recoger por consiguiente la totalidad de las radiaciones X emitidas por la micro-área bombardeada.

En la elección del cristal analizador el primer factor a tener en cuenta es su espaciado. En general, para el análisis de las radiaciones de longitud de

(1) Es el ángulo que forma la radiación X que recoge el cristal analizador con la superficie de la muestra.

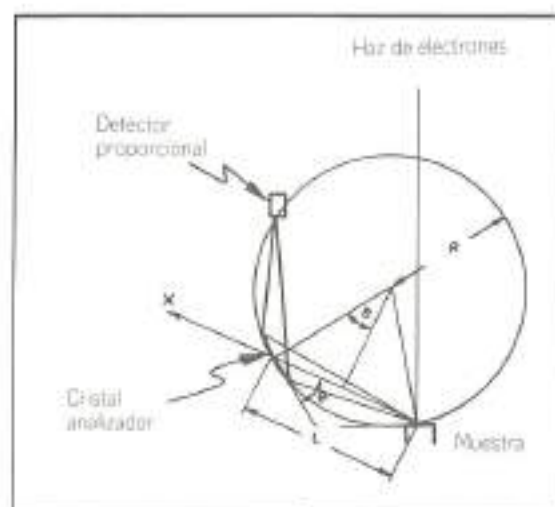


FIGURA 4. Círculo de Rowland.

onda larga (elementos ligeros) es conveniente el empleo de cristales analizadores de elevado espaciado; inversamente para las radiaciones de longitud de onda corta se utilizan analizadores con reducido espaciado. En todos los casos se trata de evitar ángulos de incidencia muy elevados o muy bajos, pues ello va en perjuicio de la resolución del espectro.

La eficiencia o idoneidad de un cristal analizador, para el análisis de un determinado elemento, se mide normalmente por el valor de la relación pico-fondo.

1.2.1. Análisis cualitativo. Para analizar el complejo haz de rayos X que se produce en el punto de la muestra que es bombardeado por los electrones, se desplazan los cristales analizadores a lo largo de su eje de deslizamiento. Al desplazar el analizador, Fig. 4, varía la distancia de éste a la fuente de rayos X, así como el ángulo con el que es recogida la radiación electromagnética, por lo que en el transcurso del análisis encontramos un cierto número de posiciones para las cuales se recogen una cierta radiación X en el detector. Entre la distancia L , o entre este ángulo de emergencia θ y la longitud de onda y de la radiación difractada existe según la ley de Bragg, las relaciones:

$$L = R \frac{n \lambda}{d} \quad (1)$$

$$\sin \theta = \frac{b \lambda}{2d} \quad (2)$$

donde R es el radio del círculo de Rowland y d es el espaciado interplanar del cristal analizador.

Puesto que en todo momento se conocen L y θ , mediante las expresiones (1) ó (2), podemos determinar la longitud de onda de las diferentes radiaciones que llegan al detector y por tanto los elementos presentes en el microvolumen bombardeado.

1.2.2. Análisis cuantitativo. Una vez que se conocen los elementos presentes en la muestra, por el análisis cualitativo, se puede efectuar el análisis cuantitativo. Para este tipo de análisis es preciso disponer de patrones de composición conocida, puesto que, en primera aproximación, la concentración de un elemento cualquiera en la sustancia objeto del análisis, se obtiene comparando las intensidades de las radiaciones X correspondientes en la muestra y en el patrón. Así pues, si I_A es la intensidad emitida por la muestra para una línea determinada del elemento A e $I(A)$ la generada por el patrón para la misma línea del mismo elemento, la concentración de dicho elemento en la muestra C_A viene dada por la ecuación:

$$C_A = C(A) \frac{I_A}{I(A)}$$

donde $C(A)$ es la concentración del elemento A en el patrón. Expresión análoga a la utilizada en el análisis cuantitativo por EDS.

Evidentemente, las determinaciones de I_A e $I(A)$, tienen que hacerse en las mismas condiciones para poder ser comparadas. Es decir, el potencial de aceleración, la intensidad de sonda, la posición del cristal analizador con respecto a la fuente de rayos X, e incluso la naturaleza y el espesor de la metalización, deberán ser idénticos en ambas determinaciones.

Como patrones pueden utilizarse compuestos de composición química cercana a la de la muestra o elementos puros. Si se utilizan patrones del primer grupo, las correcciones de matriz son muy pequeñas, por lo que pueden ser reemplazadas por curvas de calibración o por fórmulas empíricas. Por el contrario si se usan elementos puros se utilizan las correcciones ZAF mencionadas anteriormente para el microanálisis (EDS).

2. ESTUDIO COMPARATIVO DE EDS Y WDS

La EDS presenta ventajas netas frente a la WDS, particularmente, en el estudio de muestras heterogéneas policristalinas, que, sintéticamente, se podrían resumir en los puntos siguientes:

- Posibilidad de barrer un área y obtener una composición química media de la misma como paso previo a un estudio más fino.

- Diámetro mínimo útil del área analizada de 5 nm en el EDS frente a 200 nm en el WDS.
- Rapidez de operación, obtención de resultados en minutos (EDS) frente a decenas de minutos (WDS).
- Gran exactitud y precisión del área analizada por la facilidad de yuxtaposición de la zona observada con la analizada (EDS) frente a las dificultades inherentes a la calidad de imagen y dimensiones del diámetro del haz (WDS).
- Detección simultánea de los fotones de todo el espectro de energía (EDS) frente a la detección de un sólo tipo de fotones seleccionados por el cristal analizador (WDS).

Estas ventajas se ven compensadas por una serie de inconvenientes que, de manera análoga, se podría resumir en los siguientes:

- Posibilidad de detección de elementos de $Z \geq 4$, esto es, todos los elementos con Z mayor o igual que el Be (WDS) frente a la posibilidad de

detección de elementos con $Z \geq 11$ (Na y siguientes) cuando el detector de silicio tiene ventana de Be o con $Z \geq 6$ (C y siguientes) cuando el detector no tiene ventana.

- Resolución de energías del orden de 5 eV (WDS) frente a 140 eV (EDS) que permite a la primera obtener unos espectros más nítidos y sin solapamiento de picos.
- Cadena de detección prácticamente libre de fenómenos que perturban la detección (WDS) frente a un sistema de detección con fenómenos indeseables que se presentan de forma habitual y de los que se pueden destacar los denominados "picos de escape", "apilamiento de pulsos", dispersión de electrones del haz primario, solapamiento de picos y los efectos de absorción de la ventana de Be en el EDS.
- El límite de detección es igual o menor que 0.02% (WDS) frente aún 0.2% (EDS).