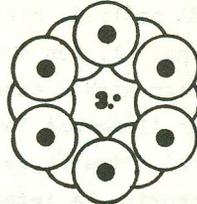


ANAIS

do

**3º Congresso Brasileiro
de Engenharia e
Ciência dos Materiais**



CBECIMAT

COPPE / UFRJ

Dezembro de 1978



**CONSELHO NACIONAL
DE DESENVOLVIMENTO
CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO**

PREMESU



DISPOSITIVO PARA ANALISIS NO DISPERSIVO, POR
RAYOS X, EN MICROSCOPIOS ELECTRONICOS DE BARREDURA.

Luis María Paz, Centro de Metalurgia Nuclear,
Instituto de Energia Atômica, São Paulo, Brasil.

Resumen: Este trabajo presenta un dispositivo muy simple que permite, usando un microscopio electrónico de barradura, excitar la muestra con rayos X.

Colocando sobre el soporte un pequeño ánodo-colimador (Ti, Cu, etc.), se bombardea con electrones y con la designada emisión secundaria de rayos X, el material a estudiar.

La fluorescencia de la muestra es detectada y procesada con los métodos convencionales. Se tienen así, las ventajas del microscopio electrónico de barradura y la sensibilidad y estabilidad de la excitación con rayos X.

1- Introducción.

Se usan dos procedimientos para realizar análisis químico elemental con rayos X.

El análisis dispersivo por longitud de onda se basa en la ley de Bragg. (1) Con cristales conocidos, seleccionados de acuerdo a los elementos a determinar, se barren diferentes ángulos. Cada elemento tiene una longitud de onda perfectamente determinada y tabulada. (2) A través de un detector y amplificador se grafica, imprime o memoriza la intensidad de radiación X en función del ángulo de rotación. (3)(4)

El análisis no dispersivo, designado así en contraposición al anterior, se basa en la separación de las diferentes radiaciones X de acuerdo con su nivel de energía. También llamado, más correctamente; análisis dispersivo de energía. (Energy Dispersive Analysis). (5)(6)(7)

Este método se ha desarrollado enormemente en los últimos 10 años, principalmente por el avance en la tecnología del detector de Si(Li) y está basado en la ley de Moseley. Ver fig.1.(1)(3)

El análisis dispersivo de energía (EDS) se realiza excitando la muestra con rayos X o con electrones en un microscopio. (1)(3)(5)(6)

La radiación fluorescente provocada por rayos X es similar a la radiación característica producida por el bombardeo electrónico. (3)

Existen instrumentos comerciales que provocan la fluorescencia de la muestra con un tubo de rayos X. Ver esquema en la fig. 2. (1) (3)

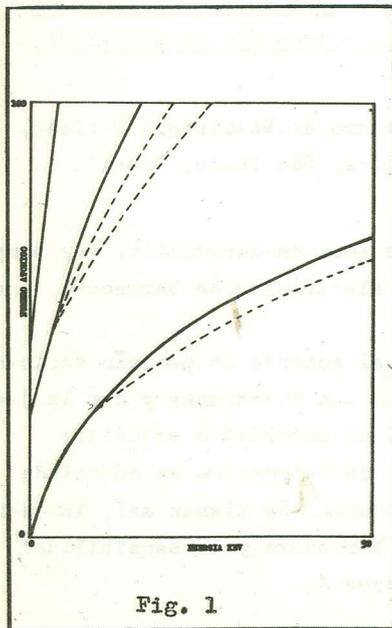


Fig. 1

Fig.1. Representación gráfica de la ley de Moseley.

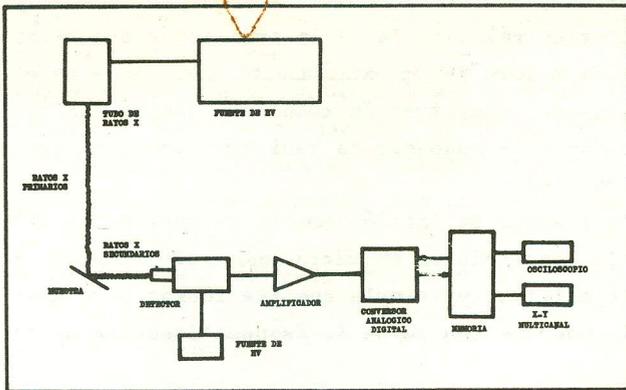


Fig.2-Diagrama en bloques para excitación con rayos X.

Para producir la radiación X característica, se usan microscopios electrónicos de transmisión (TEM) o de barradura (SEM). Los detectores son montados en la columna a nivel del soporte de la muestra. Ver esquema fig. 3. (4)(5)(8)(9)(10)

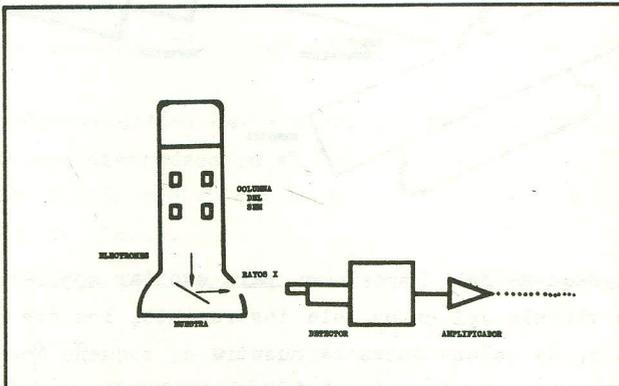


Fig.3-Esquema de excitación con electrones.

Este sistema permite analizar partes muy pequeñas de la muestra, que pueden ser también observadas normalmente en el microscopio. Pero una de sus principales desventajas es que la desaceleración de los electrones provoca un espectro continuo de emisión, que disminuye la sensibilidad del método.

El uso de partículas cargadas, tales como electrones, limita la sensibilidad de esta técnica, debido a la presencia de radiación blanca (Bremsstrahlung) que se produce cuando la partícula

es desacelerada por el campo electrostático en la muestra.(1)

La principal ventaja de la excitación con rayos X es que se obtiene una mejora de aproximadamente 100 veces en el menor nivel detectable de concentración comparado con la excitación electrónica, debido a la ausencia de radiación continua que se produce en la muestra. (3)

Este trabajo se inició con la intención de obtener ventajas de la fluorescencia en un microscopio electrónico. Aquí se describe un dispositivo muy simple que fue ideado para usar en el SEM y excitar la muestra con rayos X. Esquemáticamente se describe en la fig. 4.

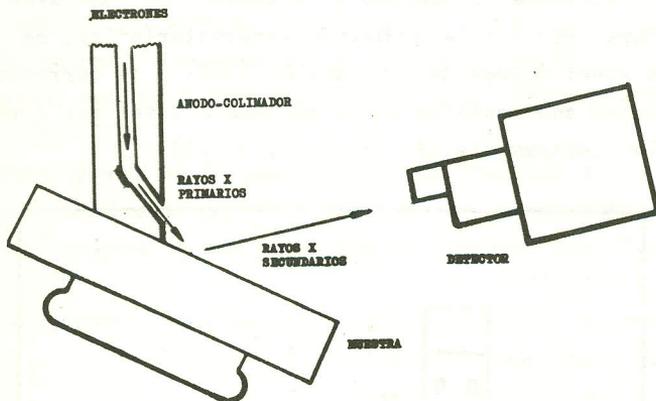


Fig.4-Esquema del dispositivo para excitar con rayos X.

Se vincula así en un solo instrumento, los dos anteriormente descritos. Se coloca sobre la muestra un pequeño ánodo-colimador. Con el haz de electrones del SEM se bombardea ese ánodo y con la emisión secundaria X, la muestra. La fluorescencia de la muestra es detectada y procesada convencionalmente.

2- Materiales y métodos.

2.1- Diseño del ánodo-colimador.

En nuestro Centro de Metalurgia Nuclear disponemos de un SEM Cambridge S4 y un EDS EDAX 707B con EPIX 609A. Las experiencias se realizaron con esos instrumentos.

En el proyecto del ánodo y del colimador es necesario tener en cuenta varios factores:

-Dimensiones; deben permitir pegarlo encima de la muestra sin dificultar sus movimientos normales en la cámara del SEM.

-Material; Se usó para el colimador el mismo material que para el ánodo. Así tenemos solamente las bandas de emisión del elemento que se usa como ánodo.

-Colimación;-El colimador debe dirigir la radiación sobre la muestra en un ángulo tal que los rayos X no sean detectados directamente por el detector.

-Es necesario excitar un área conveniente de la muestra y evitar la dispersión de rayos X, que pueden producir fluorescencia en partes mecánicas del microscopio

-La abertura de salida del colimador debe estar a la sombra del detector, o sea no debe ser vista desde el detector. Si bien sus emisiones Xson de energía más alta que la de la muestra, impurezas pueden dar una información errónea y además aumento de back-ground.

-Operación; Tiene que ser de fácil manipuleo y uso sencillo.

-Construcción; Ser posible de construir con los elementos y máquinas que disponemos en el C.M.N..

Un diseño con el que se obtuvieron buenos resultados es el indicado en la fig. 5.

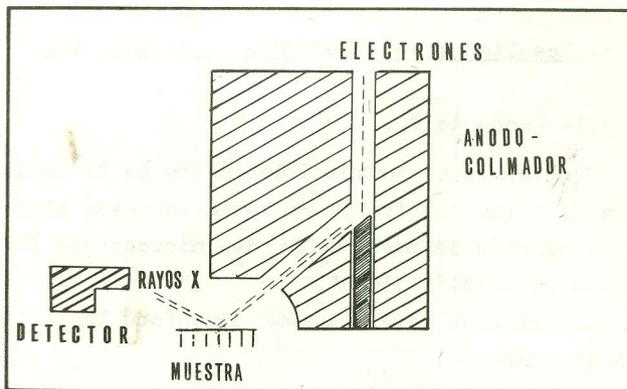


Fig. 5. Esquema del ánodo-colimador.

La fig.5 está fuera de escala. Las dimensiones del ánodo-colimador son: altura: 13 mm; diámetro externo: 9 mm; diámetro del ánodo y de la perforación por donde entran los electrones: 2,5 mm diámetro del colimador: 1 mm; ángulo del ánodo con la horizontal : 60°; ángulo del eje del colimador con la horizontal: 45°.

Otro diseño con buenos resultados fue con un cilindro similar al anterior, pero haciendo un corte de 0,8 mm de espesor, con una inclinación de 60°. El fondo del corte se usó como ánodo y la abertura del corte se cubrió con una delgada chapa del mismo material del ánodo, dejando solo abierto un pequeño orificio para la salida de los rayos X.

2.2- Elección del material para el ánodo.

La elección del elemento para usar en el ánodo depende del rango de energía que se quiere estudiar. (1)

Una regla práctica para determinar el material del ánodo es que la energía X que se va a usar para excitar la muestra esté 1 kev. por encima de las energías a estudiar. Y abarcar con cada ánodo entre 2 y 2,5 kev.

Como el rango de energía que tiene más interés inmediato para nuestro Centro de Metalurgia Nuclear es el comprendido entre 1 y 3,5 kev., el primer ánodo construido y experimentado fue de Ti. Se usó con: Mg, Al, Si, Th y U.

También se experimentó con un ánodo de Cu para aceros inoxidables. (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

3- Resultados experimentales y comentarios.

3.1- Anodo de Ti.

El espectro de energía X del ánodo de Ti usado está en la fig. 6. En la misma fotografía ya están impresos algunos datos.

La tensión de aceleración del microscopio fue de 24 KV y la corriente de emisión 130 uA.

Para obtener este diagrama se enfocó la salida del colimador hacia el detector.

Estas son las bandas de energía que se utilizaron para excitar las muestras experimentadas.

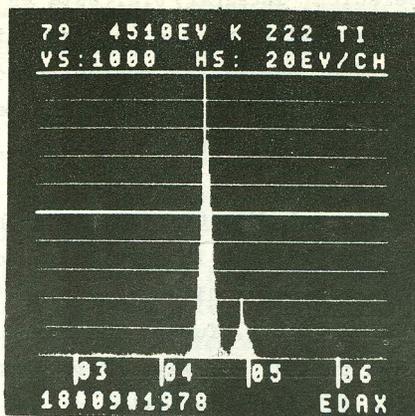


Fig.6-Espectro de radiación X del ánodo de Ti.

3.2- Relación integral/back ground.

Los Kv y μA son importantes para obtener una buena relación pico o integral/b.g.. La tensión de aceleración y la corriente de emisión óptimas son diferentes para cada elemento y para distintas matrices. En nuestro caso también para diferentes materiales usados en el ánodo. (3) (5) (6) (10)

El menor nivel detectable (MDL), depende precisamente de optimizar esa relación. (3)

Para ánodo de Ti y una muestra de 90% Al; 10% Mg los resultados normalizados están en la fig.7.

μA \ HV	850	800	150
30	0,69	0,76	0,95
25	0,98	1,00	0,87
20	0,87	0,87	0,87
15	0,64	0,92	0,87
10	0,62	0,67	0,65
7	0,42	0,53	0,40

RELACION INTEGRAL/BACK-GROUND NORMALIZADA

Fig.7-Relaciones integral/b.g. normalizadas, para diferentes HV y μA .

La mejor relación integral/b.g. está en las proximidades de 24 KV y 130 uA. Las mediciones son el promedio de ocho registros de 200 seg. cada uno, con el haz puntual en diferentes partes del ánodo. La integral se midió a 50% de la altura máxima del pico con escala horizontal 0-4 kev. y 10 ev. por canal.

3.3- Influencia del diámetro del haz de electrones.

Se determinó la relación integral/b.g. con barradura sobre el ánodo y con haz puntual a diferentes magnificaciones. Las mejores relaciones integral/b.g. fueron con haz puntual y la relación mayor fue con haz puntual x50 Mag.. Pero estos resultados dependen de la geometría del ánodo-colimador ya que para otros ándos la relación óptima fue con haz puntual x20 Mag..

3.4- Distancia detector-muestra y rendimiento.

El detector tiene desplazamiento horizontal hasta 100 mm de distancia del eje del microscopio.

Al variar la distancia de la muestra, se modifica también el ángulo de incidencia de los rayos X sobre el detector y el ángulo sólido detectado. (12)

Con la muestra 5° horizontal y 45° de rotación, la mejor relación integral/b.g. está a máxima distancia del detector: 100 mm pero la cantidad de cuentas/seg. disminuyó 3,73 veces. O sea que es necesario usar casi 4 veces más tiempo para la misma cantidad de cuentas.

3.5- Ángulo detector muestra.

Con una inclinación del ánodo 30° horizontal, la mejor relación integral/b.g. está próxima a los 12° de inclinación horizontal de la muestra. Para esto se mantuvo constante la distancia de trabajo en 13 mm y la distancia del detector en 100 mm.

3.6- Mínimo nivel detectable.

El MDL está dado por:
$$MDL = 3(b.g.)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Con los ándos descriptos de Ti y una muestra de Al, las

relaciones integral/b.g. son superiores a 250. Se consideró la integral al 50% de la altura máxima del pico (FWHM), que es de aproximadamente 140 ev. y promediando el b.g. para 15 canales arriba y abajo del Al.

La resolución para Al por interpolación lineal, para una escala horizontal 0-4 kev., 10 ev. por canal fue de 138 ev..

Los menores niveles detectables obtenidos por cálculo están entre 1200 y 1800 p.p.m..

Obsérvese en las figuras 8 y 9, espectros obtenidos en el SEM, con radiación X. Es el mismo elemento, Al, las dos con el mismo tiempo, pero se imprimieron diferentes datos. Nótese lo largo del tiempo y el bajo b.g.

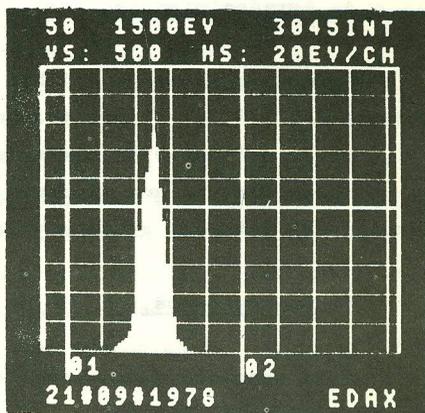
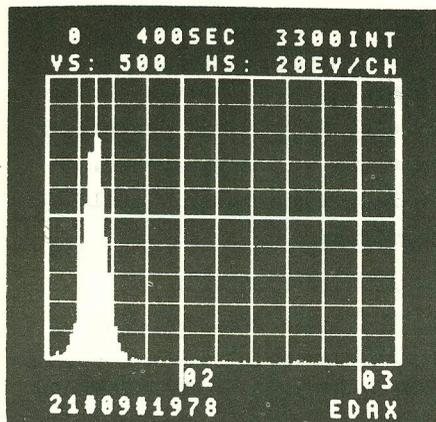


Fig.8 y Fig.9-Diagramas de Al con ánodo de Ti.

3.7- Cuentas fijas-tiempo fijo.

Prefijando cuentas, 10 K, 15 canales Al, 1490 ev., 10 ev. por canal, 24 KV, 110 uA, ánodo de Ti, para 4 registros fue:

<u>Cuentas fijas</u>	b.g./canal	seg.
	3,2	980
	5,2	977
	4,0	986
	5,0	984

La máxima desviación de tiempo fue de 0,92%

Tiempo fijo

200	1950	1893	3	%
400	3824	3770	1,6	%
600	5625	5547	1,39	%
800	7381	7308	0,99	%
1000	9324	9245	0,85	%

Nótese la buena estabilidad y repetitividad, pero la baja relación cuentas/seg. en comparación con la excitación electrónica. El rendimiento, o sea la relación de tiempos, para la misma cantidad de cuentas, en comparación con el bombardeo electrónico es de 0,5% a 5% de acuerdo al ánodo usado.

4- Agradecimientos.

Agradezco el apoyo del Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente del I.E.A.; al Dr. Clauer Trench de Freitas, Gerente del C.M.N., por la colaboración prestada y a Ana L. Godoy, José C. Rocha y Lucinete Barbosa que ayudaron en las experiencias y en la elaboración del material gráfico y fotográfico.

5- Conclusiones.

Este sencillo dispositivo ofrece, después de un primer estudio, amplias posibilidades.

Usando muestras patrón y los métodos convencionales de análisis cualitativo, permite determinaciones más precisas, si bien su eficiencia es menor, o sea que se requiere más tiempo que el usual con electrones.

Faltan estudiar varios parámetros, otros elementos y mejorar el diseño del ánodo-colimador. Por ejemplo: dimensiones óptimas, distancia de trabajo, diámetro del colimador, distancia y ángulo ánodo-muestra, filtros en la radiación primaria, etc..

Pero ya es posible afirmar que tiene una serie de ventajas en relación a la excitación con electrones. Además, como va pegado encima de la muestra y basta solo desplazar los controles x-y para estudiarla normalmente en el SEM, es sin duda un complemento interesante para el análisis elemental.

6- Referencias bibliográficas.

- 1- Russ J. C., Elemental X-Ray Analysis of Materials, USA, EDAX Laboratories, 1972.
- 2- Cambridge Scientific Instruments, X-Ray Data for Use with Microanalysers, Inglaterra.
- 3- Ferrel R.E. and Paulson G.G., Energy Dispersive Analysis of X-Ray Spectra Generated in the SEM, USA, Ortec, 1973.
- 4- Beaman B.R. and Isasi J.A., Electron Beam Microanalysis, Materials Research and Standards, Vol II, Nov. 1971.
- 5- Gedeke D.A. and Elad E., The Si(Li) X-Ray Energy Analysis Technique: Principles and Applications, USA, Ortec.
- 6- Gedeke D.A., The Si(Li) X-Ray Energy Analysis System: Operating Principles and Performance, USA, Ortec.
- 7- Alad E. and Gedeke D.A., Light Element with Si(Li) X-Ray Energy Analyzers, USA, Ortec.
- 8- Gedeke D.A., Elad E. and Dyer G.R., Limitations on Si(Li) X-Ray Energy Analysis Systems at High Counting Rates, USA, Ortec.
- 9- Lifshin E., Quantitative Microprobe Analysis with Energy Dispersive Detectors, USA, General Electric, 1975.
- 10- Bulletin Electron Optics, Holanda, EM110, 111 y 112, Philips, 1977, 1978.
- 11- Hearle J.W.S., Sparrow J.T. and Cross P.M., The Use of the Scanning Electron Microscope, Inglaterra, Pergamon Press, 1972.
- 12- Russ J.C., The EDAX EDITOR, USA, EDAX Laboratories, Vol. 1, 2 y 3.