

Análisis de rayos X por dispersión de energías de elevada resolución espacial: nanociencia en SEM y TEM

Introducción

El desarrollo de la tecnología moderna pone a nuestra disposición medios para manipular y analizar objetos cada vez más pequeños. A consecuencia de ello, la necesidad de disponer de técnicas de nanoanálisis rápidas y eficientes crece de forma vertiginosa. Para entender y controlar el funcionamiento de objetos naturales y artificiales de tamaño diminuto, necesitamos conocer su distribución elemental a una resolución espacial elevada. Uno de los métodos utilizados en la microscopía electrónica analítica es el análisis de rayos X por dispersión de energías (EDS, en sus siglas en inglés), que ayuda a distinguir entre diferentes elementos en la muestra utilizando los rayos X generados. Tanto en la microscopía electrónica de barrido como en la de transmisión (SEM/TEM), el objetivo es adquirir en poco tiempo espectros de EDS con una alta relación señal/fondo a partir de áreas de muestra pequeñas. Este artículo estudia la forma de cumplir estos requisitos eficientemente.

Reto

En EDS de alta resolución espacial, el volumen de muestra que genera la radiación es reducido. Sin embargo, cuanto más pequeño es este volumen, menor es la señal EDS total, siempre que la dosis de electrones no varíe. Las posibles soluciones incluyen: mayor densidad de corriente en el haz de electrones, la cual está limitada por la sensibilidad de la muestra, tiempos de medición mayores, cuyo límite lo marca la estabilidad del microscopio y el sistema detector así como la sensibilidad de la muestra, o un mayor ángulo sólido para la captación de rayos X.

Soluciones

Tradicionalmente, se han utilizado detectores de silicio dopados con litio y refrigerados con nitrógeno líquido (detectores de Si(Li)) para convertir los cuantos de rayos X en cargas eléctricas. Tras el

reciente desarrollo de detectores por deriva de silicio con refrigeración Peltier (SDD), Bruker AXS Microanalysis GmbH, hoy Bruker Nano GmbH, fue el primero en usar y optimizar esta nueva tecnología sin nitrógeno líquido para el análisis EDS comercial en SEM y TEM (Fig. 1).

La tecnología SDD presenta diversas ventajas en comparación con la tecnología Si(Li) convencional, sobre todo para el nanoanálisis. La principal ventaja es que la refrigeración Peltier es suficiente y que, por lo tanto, todos los problemas relacionados con el nitrógeno líquido, como las vibraciones generadas por los pesados recipientes en la columna del microscopio y los problemas de microfonía y glaciación se pueden evitar. Además, el menor gradiente de temperatura entre el exterior y el chip del detector, que solo tiene que ser enfriado a temperaturas entre -25 y -30 °C en el caso de los SDDs XFlash de 30 mm^2 , asegura una alta estabilidad de medición y un desplazamiento reducido. La refrigeración Peltier funciona en este caso porque los SDDs utilizan el campo de deriva, creado a través de anillos en la parte posterior del cristal de silicio activo, para recoger y guiar la nube de cargas generada por cada fotón (Fig. 2) hacia la entrada de un transistor de efecto de campo (FET), donde se amplifica la señal. Los FETs integrados directamente en el cristal de silicio, como los de Bruker [1], ofrecen una menor capacidad eléctrica y con ello una mejor relación señal/ruido que los FETs externos. El procesador de impulsos híbrido de Bruker, diseñado especialmente para la lectura de SDDs con FET integrado, se encarga de aprovechar al máximo la magnífica capacidad de captación de rayos X de los detectores. Los detectores por deriva de silicio XFlash ofrecen los valores de tiempo muerto más bajos del mercado así como tasas de impulsos extremadamente elevadas. En contraste con los detectores de Si(Li), los SDDs son inmunes a situaciones de sobrecarga. Otra de sus ventajas es que la espectrometría con SDDs ofrece una mejor resolución energética que la tecnología Si(Li), sobre todo en la región de los elementos ligeros. Una

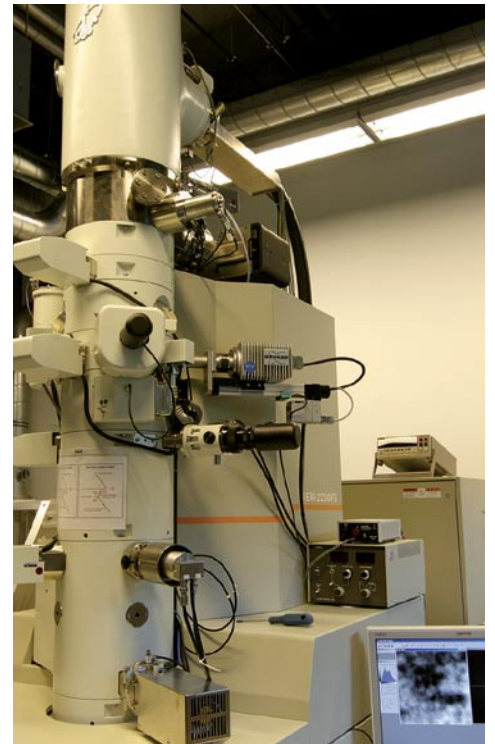


Figura 1: Tecnología SDD en TEM: XFlash 5030 de Bruker instalado en un Jeol2200 FS, Universidad Humboldt, Berlín.

buena resolución energética es importante para el nanoanálisis en SEMs en los que se utilizan voltajes bajos. Los elementos pesados con líneas en el rango energético bajo pueden ser identificados gracias a la completa biblioteca de datos atómicos de Bruker. Todo esto resulta también muy útil para TEM, donde el rango energético bajo es importante debido al cristal de SDD más fino. La experiencia nos confirma que, a pesar del reducido espesor del cristal de los SDDs en comparación con los detec-

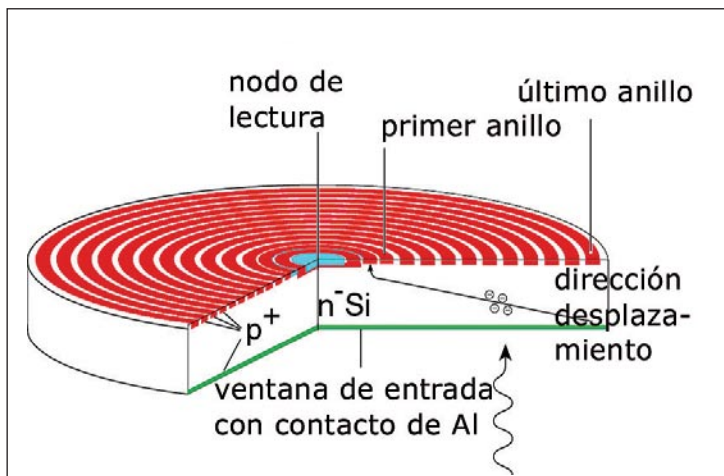


Figura 2: Chip de área activa de 30 mm^2 usado en detectores para TEM.



Figura 3: XFlash 5030 T de Bruker, especialmente diseñado para S/TEM.

tores de Si(Li), las líneas de más de 50 keV siguen siendo visibles en los espectros de EDS y pueden ser utilizadas para la identificación de elementos.

El análisis EDS con SDDs es ya la mejor técnica disponible para SEM y se está convirtiendo en la tecnología punta para TEM [2] y, en particular, para TEMs con corrección de aberración [3], donde la reducción de ruido y la ausencia de interferencias con la operación del microscopio son esenciales (Fig. 3).

Hoy en día, el reto al que se enfrentan los fabricantes de EDS es maximizar el ángulo sólido de detección de radiación sin que esto influya en la rápida y completa captación de cargas y la resolución energética. Un método para mejorar el ángulo sólido es aumentar el área activa del detector. Esto conlleva desventajas como el apilamiento de pulsos (pile-up), la necesidad de más refrigeración, peor resolución energética y restricciones geométricas. Por otro lado, un área



Figura 4a

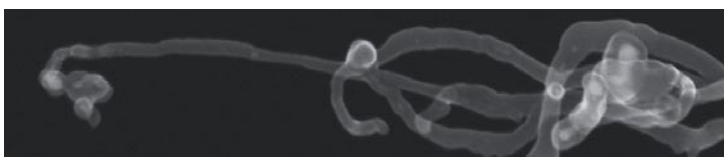


Figura 4b

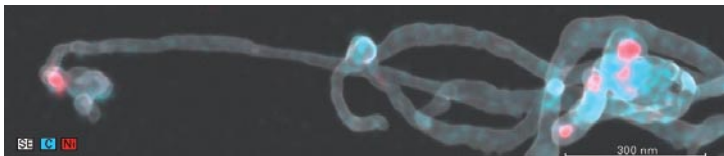


Figura 4c

Figura 4: Partículas de catalizador en nanotubos de carbono. Las líneas Ni K α se usaron para la identificación en el HyperMap (4a). 4b muestra la imagen electrónica secundaria y 4c, la imagen de carbono. Muestra cortesía de: S. Hermann, Centro de Microtecnologías (ZfM) de la Universidad Tecnológica de Chemnitz (TUC).

de detector más pequeña necesita menos refrigeración para una magnífica resolución energética y permite adquirir tasas de impulsos mayores casi sin apilamiento de pulsos y con tiempo muerto reducido. Por ello, Bruker prefiere la combinación de la avanzada tecnología del FET integrado con un detector de área pequeña más cercano a la muestra o un sistema de varios detectores. Esta última solución se realizó con éxito en el TEM Osiris de FEI alcanzando un ángulo sólido de 0,9 sr.

Ejemplo

Este ejemplo muestra partículas de catalizador de níquel (con un diámetro de 10 a 20 nm) en nanotubos de carbono multicapa. La muestra se analizó en un SEM Supra55 de Zeiss a 20 keV en transmisión usando un SDD XFlash de 10 mm² con un ángulo sólido de 0,01 sr y una corriente de haz de 0,5 nA. El HyperMap [4] de 1024 x 220 píxeles se adquirió en 15 minutos con un tiempo de permanencia de píxel de 4096 μ s. Así como la excelente resolución del HyperMap permite localizar las partículas de níquel inmediatamente, estas se pueden observar claramente como emisores fuertes en la imagen electrónica secundaria (Fig. 4). Cabe destacar que en TEM el ángulo sólido es más de 10 veces mayor que en SEM y que la corriente de haz puede ser la misma o hasta 10 veces menor, lo cual significa que, en condiciones óptimas, que dependen de la habilidad del operador, se pueden llegar a detectar fácilmente cantidades de materia mucho más pequeñas utilizando EDS y en un tiempo de medición razonable.

Conclusión

En los párrafos anteriores se han presentado soluciones técnicas para realizar EDS de alta resolución espacial en microscopía electrónica usando tecnología

SDD. La clave está en optimizar la combinación de dosis de electrones en pequeños volúmenes de muestra y la eficiencia de detección dependiendo de la muestra y las restricciones de medición. Esta combinación determina la calidad de los resultados. Se ha demostrado que la obtención de un gran ángulo sólido a través de áreas de detector pequeñas garantiza una elevada tasa de impulsos y una extraordinaria resolución energética bajo condiciones de medición estables. Por ello, esta solución es muy útil para la adquisición de imágenes elementales en la escala nanométrica con muchos aumentos, donde el número de rayos X generados disminuye de forma espectacular. También lo es en situaciones en las que dosis de electrones reducidas son necesarias para muestras sensibles o cuando grandes conjuntos de datos para la caracterización 3D o para análisis in-situ tienen que ser adquiridos en un tiempo razonable. La robustez de los SDDs y sus elevadas tasas de impulsos son también de gran utilidad a la hora de encontrar el área de muestra adecuada en TEM a un número de aumentos intermedio. El espesor de los SDDs, reducido en comparación con los detectores de Si(Li), no restringe el número de elementos disponibles para la cuantificación.

Bibliografía

- [1] Strüder, L., Meidinger, N., Stotter, D., Kemmer, J., Lechner, P., Leutenegger, P., Soltau, H., Eggert, F., Rohde, M. & Schüle, T., *Microsc Microanal* 4 (1999), 622–631.
- [2] A. Mogilatenko, F. Allenstein, M.A. Schubert, M. Falke, G. Beddies y W. Neumann, *Materials Science Forum* Vols. 638-642 (2010), 2938-2943.
- [3] L. F. Allard y S. J. Rozeveld, *Microsc Microanal* 15(Suppl 2), 2009.
- [4] HyperMap es la versión de Bruker de PTS (position-tagged spetrometry) y consiste en que para cada píxel del mapa se adquiere y almacena un espectro completo, lo que permite el análisis posterior desde la base de datos, incluso después de haber archivado la muestra.

Bruker Nano, Alemania

Anote el 110-313



Bruker Nano

EDS y EBSD
para
nanoanálisis



- QUANTAX EDS para SEM
- QUANTAX EDS para S/TEM
- QUANTAX CrystAlign para EBSD

Serie 5000 de XFlash® para SEM



XFlash® para S/TEM



Detector EBSD eFlash de alta velocidad



www.bruker-nano.com

think forward

EDS/EBSD