

Análises de Boro com Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

Avanços em análises de elementos leves com a tecnologia SDD

A análise de elementos leves (de Be a F) representa um desafio especial para a espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDS). Alguns dos problemas ocorrem devido aos efeitos físicos inerentes, enquanto outros são devido a razões técnicas, relacionadas com as características do instrumento utilizado nas análises e os procedimentos de medição. Juntamente à necessidade de instrumentos analíticos rápidos e eficientes nas escalas micro e nanométricas, tem crescido a necessidade de análises de elementos leves usando EDS. Com os recentes avanços no equipamento (*hardware*) e programação (*software*) do EDS, foi possível um grande progresso na detecção e quantificação de elementos leves. Exemplos específicos para análises de boro serão discutidos em detalhe.

Introdução

Amostras de vários tipos estão a ser investigadas por microscópio e EDS. Alguns exemplos destas investigações são dados nesta secção. A determinação da composição elementar e da sua distribuição nas escalas micro e nanométrica é, por exemplo, essencial para o controle de processos de fabricação de materiais (ex. semicondutores, aço e outros metais, cerâmicas, polímeros), para o entendimento de reações químicas específicas (ex.: rochas e materiais inorgânicos), para monitorização de ameaças à saúde (ex.: partículas tóxicas) e até mesmo para solucionar crimes (amostras forenses). Muitas destas amostras possuem elementos leves, entre os quais, os de interesse principal são: o oxigénio (ex.: em cerâmicas, rochas, componentes inorgânicos), o carbono e o nitrogénio (ex.: inclusões em aço). Recentemente, o boro têm-se tornado um elemento “chave” para análises em EDS. Existem inúmeras aplicações para o boro como por exemplo em cerâmicas, fibras de vidro para isolamento, detergentes para a roupa, protecção de irradiação nuclear (ex.: roupa e paredes), como um agente de dopagem em indústrias de semicondutores, e, em combi-

nação com metais de transição (ex. Ni ou Co), revestimentos galvanizados para melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas (ex.: microdurezas, resistência à corrosão) das superfícies em máquinas e instrumentos modernos. Ao utilizar o boro como exemplo, este artigo discute os avanços em tecnologia de detectores que levaram a uma melhor identificação e quantificação de elementos leves com EDS, bem como os restantes desafios para o/a analista.

Avanços Tecnológicos

Um desenvolvimento importante foi a introdução do primeiro detector SDD (Silicon Drift Detector) arrefecido pelo primeiro Peltier para EDS disponível comercialmente, em 1997, pela empresa RÖNTEC GmbH (agora Bruker Nano GmbH). Durante a última década, os detectores SDD tornaram-se uma importante inovação (*state-of-the-art*), superando, em quase todos os aspectos, os detectores SiLi arrefecidos com nitrogénio [1]. A capacidade de altas taxas de contagem do SDD estimulou uma rápida evolução nos processadores de pulsos, que por sua vez teve uma enorme melhoria na resolução dos picos, incluindo os elementos leves (ver Fig. 1a para carbono). Avanços rápidos e redução de custos na capacidade computacional e de armazenamento de dados também levaram à melhoria do software para o EDS, incluindo uma base de dados atómica estendida [2] e melhores rotinas de quantificação. A introdução de novos materiais nas janelas de entrada do detector foi um passo importante para a análise de elementos leves utilizando o EDS. Até 1982, o berílio era o único material usado nas janelas de detecção do EDS [3], não permitindo a transmissão dos raios-X abaixo da linha Na-K α (Fig. 1b). Após vários anos de trabalho de desenvolvimento, janelas de camadas ultrafinas de polímero-Al, e com estrutura de apoio (ex.: grade de Si), tornaram-se os padrões aceites actualmente. Com estas janelas, mesmo a detecção do berílio é possível (Fig. 1b). No caso de não ser utilizada uma janela de entrada (o que é possível, porém a contaminação ambiente do MEV é significativa), a eficiência máxima do detector Si(Li) para Be-K α é cerca de 2% [4]. Para o detector SDD sem janela de entrada, a eficiência pode alcançar bem acima de 10% para Be-K α .

Desafios ainda existentes nas análises de elementos leves com EDS

Os problemas físicos inerentes nas análises de elementos leves são a baixa fluorescência, absorção e sobreposição de picos com linhas L, M e N de elementos mais pesados. Apesar do volume de excitação dos elementos leves seja maior do que o dos elementos pesados, a uma dada tensão de aceleração, um menor número de raios-X são produzidos devido ao favorecimento na formação de electrões Auger (“baixo rendimento de fluorescência”). Devido às baixas energias, uma grande parte dos poucos raios-X produzidos não são capazes de deixar a amostra porque são absorvidos antes de alcançarem a superfície da amostra. Para além destes raios-X absorvidos, alguns dos fótons que

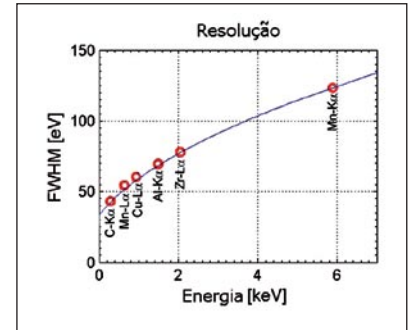


Figura 1 a): Resolução do Pico (FWHM = full-width at half of the maximum) de vários elementos (ex.: C-K α \leq 46 eV, Mn-K α \leq 123 eV) medidos com um detector SDD XFlash® Bruker de 10 mm² numa amostra padrão (EDS-TM001), especialmente desenvolvida pelo Instituto Federal Alemão de Pesquisas e Testes de Materiais (BAM) para testar a resolução dos detectores EDS [5].

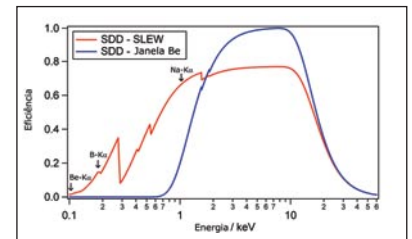


Figura 1 b): Curvas de eficiência para um SDD com uma janela otimizada para elementos leves (SLEW) comparadas com um SDD com uma janela de Be convencional.

BRUKER

QUANTAX – a mais nova solução em EDS para MEV e MET

- A melhor resolução em altas velocidades
- Resultados excelentes para elementos leves
- Sistemas de multidetecção e adaptadores VZ
- Análises simultâneas de EDS e EBSD com CrystAlign

www.bruker.com/microanalysis

Innovation with Integrity

EDS

viam em direção à face do detector são também absorvidos pela janela de entrada e outros componentes do detector. Como resultado, a eficiência do detector diminui com a perda de energia dos fótons. Ambas as linhas no gráfico da Fig. 1b mostram este comportamento. O aspecto zig-zag da curva para o detector com SLEW é devido à absorção de fótons nos bordos do detector (Fig. 1b).

Quão realista é a capacidade do EDS para analisar baixas quantidades de boro?

Mesmo que os problemas físicos inerentes pareçam ameaçadores, com condições analíticas apropriadas e um bom detector EDS, estes problemas podem dificilmente ocorrer. Um importante parâmetro na análise de elementos leves é a tensão de aceleração. Por causa dos fótons de baixa energia, maiores tensões são alcançadas para elementos leves em baixas

acelerações (≤ 5 kV). No entanto, as linhas K de muitos outros elementos, que podem também estar presentes na amostra, não são excitadas sob essas mesmas condições. Assim, as linhas L e/ou M precisam ser utilizadas para quantificação destes elementos. Para demonstrar isso, e também a acurácia dos resultados quantitativos, um espectro de amostra padrão de borato de níquel (Ni_3B) foi obtido e avaliado nas seguintes voltagens: 2, 5, 10 e 15 kV (Fig. 2). A quantificação foi realizada baseando-se em padrões (padrões de elementos puros de B e Ni) usando o modelo XPP PhiRhoZ otimizado. O espectro (Fig. 2) e os resultados quantitativos (Tabela 1) mostram a importância de se utilizar baixas tensões de aceleração a fim de garantir um pico suficiente em relação ao ruído background, entre os picos, para a quantificação do boro.

Conclusões

A introdução de novos materiais para a janela de entrada do detector e o desenvolvimento dos detectores SDD, juntamente com os avanços no processador de pulsos e capacidades do software, causou um enorme progresso nas análises e quantificações de elementos leves. No entanto, o/a analista ainda precisa de tomar certos cuidados com os procedimentos de medição, assegurando a otimização da voltagem para análise de elementos leves, considerando a absorção e as sobreposições de picos de elementos diversos.

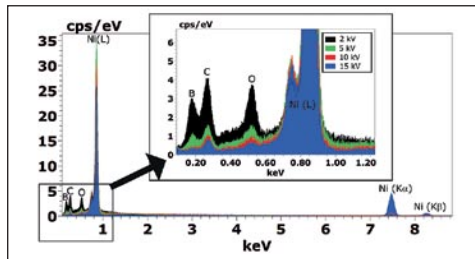


Figura 2: Espectro de Ni_3B adquirido a 2, 5, 10 e 15 kV (taxa de contagem na entrada: 4-5 kcps, tempo de aquisição: 60 s). O espectro foi obtido com um detector XFlash® SDD Bruker ($Mn-K\alpha \leq 123$ eV, $C-K\alpha \leq 46$ eV). Carbono (revestimento) e oxigênio (oxidação menor) não foram quantificados, mas foram levados em conta na deconvolução do pico. Amostra: Cortesia de U. Burkhardt, MPI Dresden, Alemanha.

Tabela 1: Resultados quantitativos para Ni_3B (média de 5 medições para cada condição).

	Massa [%]		Atomo [%]	
	B	Ni	B	Ni
Ni_3B (2 kV)	5,9	94,1	25,4	74,6
Ni_3B (5 kV)	5,7	94,2	24,8	75,2
Ni_3B (10 kV)	6,8	93,2	28,5	71,5
Ni_3B (15 kV)	10,9	89,1	39,9	60,1*
Valor dado	5,8	94,2	25,0	75,0

*quantificado utilizando Ni-Kα

Literatura

- [1] Terborg R. and Rohde M. (2008) Microscopy and Microanalysis 14 (Suppl 2), #1166.
- [2] ABmann A. and Wendt M. (2003) Spectrochim. Acta 58, 711-716.
- [3] McCarthy J. et al. (2009) Microscopy and Microanalysis 15, 484-490.
- [4] Goldstein J. I. et al. (2003) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, 689p.
- [5] http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_layer_and_surface/eds_tm001de.pdf

Dr. Jana Berlin, Bruker Nano GmbH, Schwarzschildstrasse 12, Berlin, Germany, jana.berlin@bruker-nano.de

Bruker Nano, Alemanha