

# MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X (XEDS)

Conceptos básicos

Como responsables del Servicio de Microscopía Electrónica, son muchas las dudas que los usuarios nos plantean sobre la utilización de los instrumentos, preparación de muestras, límites de resolución, interpretación de las imágenes, etc. Pero con diferencia, hay un tema que plantea el mayor número de dudas y controversias entre técnicos y usuarios: el microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX). ¿Que volumen de muestra se analiza? ¿Cual es el margen de error en el análisis cuantitativo? ¿Cual es el límite de detección? ¿Está calibrado? Son preguntas que a menudo no tienen una respuesta breve y directa. Por esta razón decidimos escribir estas líneas, que no pretenden ser una guía ni un manual de referencia, sino más bien un documento que exponga al usuario las peculiaridades de esta técnica, con el objetivo de optimizar el tiempo y los recursos y dirigir los esfuerzos por la vía adecuada para fomentar una investigación de calidad.

## 1. INTRODUCCIÓN

Cuando un electrón con una determinada velocidad (léase energía) choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta que a continuación detallamos:

1. El electrón atraviesa limpiamente la muestra, sin interactuar con sus átomos. En muestras delgadas, ésta podría ser la opción más probable. Recordemos que el diámetro de un átomo es aproximadamente de 0,15 nm, siendo el diámetro del “hueso” de este melocotón (el núcleo) de 0,000015 nm, es decir 10.000 veces menor. Con este panorama inhóspito, nuestro electrón viajero tiene casi tantas posibilidades de encontrarse con otro electrón, o con el núcleo, como Henry Stanley de encontrar al Dr. Livingston en Tanzania cruzándola en línea recta. Sin embargo, a veces ocurre. Cuando aumenta el espesor de la muestra, el n° atómico de la misma y el número de electrones incidentes, aumentan las probabilidades de encuentro. Esta probabilidad se calcula mediante un parámetro denominado “cross-section”, del cual hablaremos más adelante.
2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde velocidad (energía), no ocurre nada más, aunque hay que precisar que este cambio de rumbo es fundamental en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Este tipo de desviación es conocida como *dispersión elástica*. Si la desviación es mayor de 90°, el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de *electrones retrodispersados*, utilizados ocasionalmente en microscopía electrónica de barrido (MEB).
3. Tercera posibilidad, que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una *dispersión inelástica*. En este caso ocurre algo, y ese algo es que un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo. El rango de energías emitido puede variar desde cero hasta el mismo valor de la energía del electrón incidente.

4. Otra posibilidad es que nuestro electrón visitante intente con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* (el que lo ha expulsado es primario), y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son *EELS* (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerquita del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:
- Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como *electrón Auger*. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son *AES* (Auger Electron Spectrometry).
  - Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Ésta, finalmente, es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X que por supuesto también tiene sus siglas: *XEDS* (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). No obstante, puede encontrarse en diversos textos como *EDS*, *EDXRS*, *EDX* o *XDS*.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. ¿Por qué? Pues porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del nº de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

- por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

¿Estamos, por tanto, ante una técnica analítica perfecta? Desgraciadamente, no. Un sistema *EDX* acoplado a un microscopio electrónico proporciona información complementaria de extraordinaria importancia, pero existen ciertas limitaciones (principalmente a nivel de cuantificación) que es necesario conocer y ponderar a la hora de sacar conclusiones de los datos obtenidos<sup>(1)</sup>. A continuación veremos los problemas que presenta el análisis de la señal de rayos X producida por la interacción del haz de electrones con la muestra, y cuales son las fortalezas y las debilidades de esta técnica analítica tanto en microscopía de barrido como en transmisión.

---

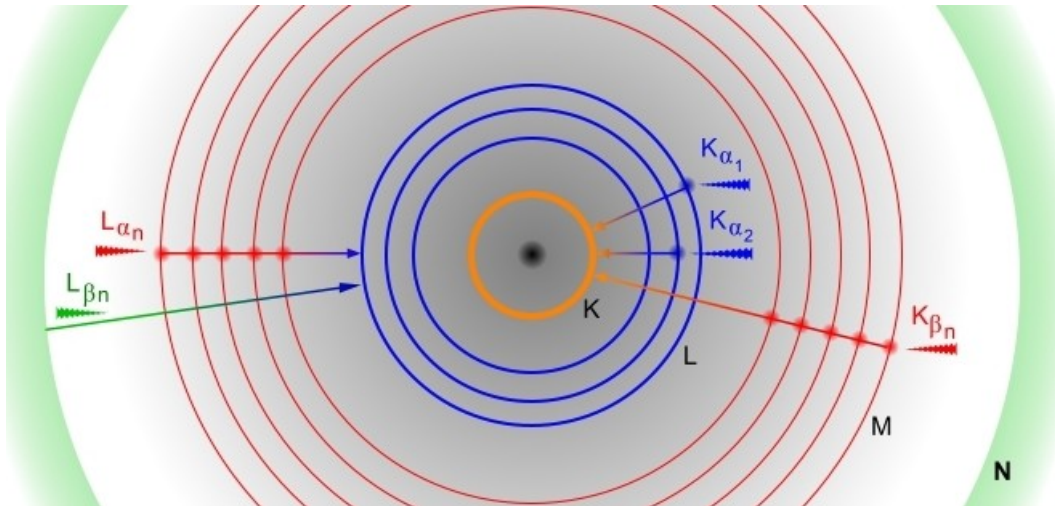
<sup>1</sup> Existe un instrumento que, complementando la dispersión de energías de rayos-X con un sistema de dispersión de ondas (WDS), proporciona un análisis cualitativo y cuantitativo mucho más preciso: la microsonda electrónica o EPMA (Electron Probe Micro Analysis).

## 2. CONCEPTOS BÁSICOS

Antes de abordar las diferentes características que definen y delimitan la utilización de esta técnica para cada clase de microscopio, es conveniente recordar algunos conceptos importantes de la espectroscopía de rayos-X para poder comprender mejor el por qué de las peculiaridades de cada equipo, y por tanto averiguar qué factores pueden empeorar la calidad de nuestro análisis y como corregirlos.

### a) Rayos-X característicos.

Como hemos visto, para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Ahora bien, aunque antes hemos mencionado una energía característica para cada elemento atómico, la realidad es que se trata de *un conjunto* de energías características para cada elemento. Si el electrón expulsado pertenecía al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo "K", pero si pertenecía al orbital L entonces será del tipo "L", y asimismo los "M" se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo  $K_{\alpha}$ , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo  $K_{\beta}$ . Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo  $L_{\alpha}$ . A partir de aquí las cosas empiezan a complicarse un poco, ya que tenemos que considerar no sólo desde que suborbital procede el electrón sino también qué suborbital es el que "rellena", ya que excepto en el orbital K, el resto se dividen en subniveles (3 para el L, 5 para el M, 7 para el N...). Así que, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L3, tendríamos un rayo-X tipo  $K_{\alpha_1}$ , si es del orbital L2 sería del tipo  $K_{\alpha_2}$ , etc., con algunas peculiaridades que obviaremos en este documento.

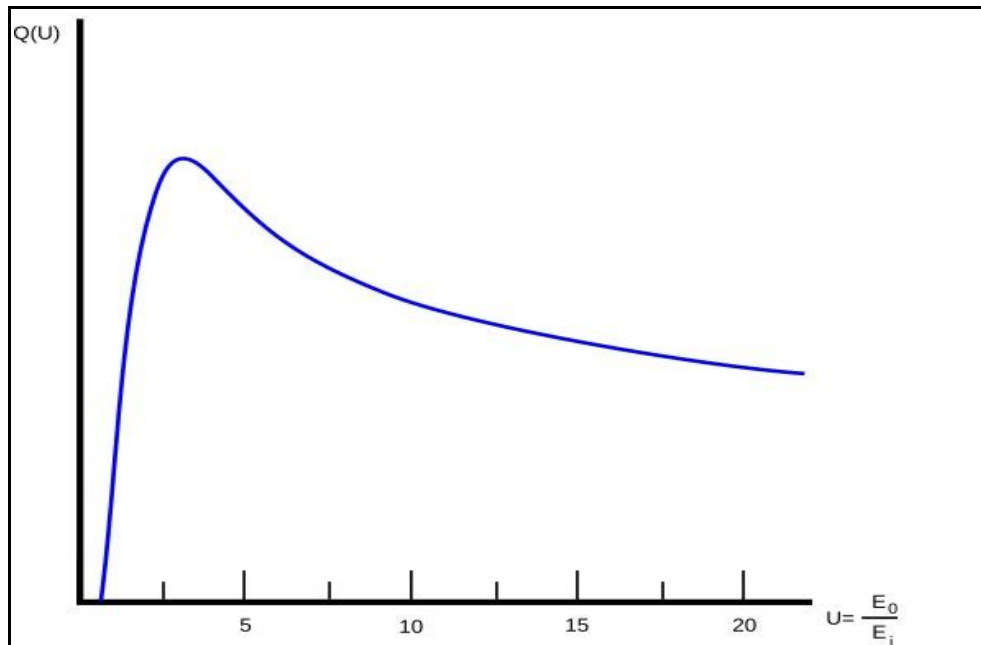


*Cómo se producen algunos de los rayos-X más usuales.*

No obstante las diferencias energéticas entre suborbitales suelen ser tan pequeñas que no se tienen en cuenta, excepto para elementos pesados en los que el aumento del número de orbitales comienza a complicar el asunto. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, principalmente tendremos en cuenta los rayos del tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos  $\alpha$  y  $\beta$ .

### b) Probabilidad de interacción (cross-section, $\sigma$ ).

Definiremos este concepto con un ejemplo. Supongamos un haz de electrones con una densidad de corriente de 1 electrón por  $\text{m}^2$  por segundo. Si calculamos que la probabilidad de que un átomo de la muestra objetivo sea ionizado cada segundo es de  $1/10^{28}$ , la cross-section de la muestra para este haz sería  $\sigma = 10^{-28} \text{ m}^2$ , que equivalen a 1 Barn. Mientras mayor sea la cross-section, mayores probabilidades tendremos de que el haz electrónico interactúe con la muestra, por ejemplo generando un fotón de rayos-X<sup>(2)</sup>. Para que un electrón de la muestra sea expulsado de su orbital por un electrón primario, este último debe tener una energía igual o mayor que la energía de ionización del átomo para ese orbital. La probabilidad de ionización aumenta rápidamente con la energía del haz incidente, alcanzando su máximo cuando ésta es *tres veces superior* a la energía de ionización del átomo, como puede verse en el siguiente gráfico. A partir de este punto, al seguir aumentando la energía del haz electrónico la probabilidad de ionización comienza a decaer lentamente.



Probabilidad de ionización ( $Q$ ) en función de la energía del haz incidente ( $E_0$ ) y la energía de ionización del orbital atómico ( $E_i$ )

No obstante, el principal factor determinante de la *cross-section* es la energía de ionización del orbital atómico en cuestión, que aumenta con el  $n^\circ$  atómico de la muestra objetivo ( $Z$ ) para cada rango de rayos-X. Por eso cuando  $Z$  aumenta,  $\sigma$  disminuye, aunque la energía del haz sea óptima para cada elemento. Veámoslo con un ejemplo: la probabilidad de ionización del orbital K del oro (80.7 keV) es de 3.15 Barns para un haz de 200kV, la del cobre (8.98 keV) es de 327 Barns para un haz de 20kV, y la del aluminio (1.56 keV) es de 11208 Barns para un haz de 5kV. Como puede deducirse, magra será la cosecha de rayos-X del tipo K en elementos pesados como el oro y largo será el tiempo de análisis para obtener un número de cuentas aceptable para el análisis. Y por cierto, el lector avisado se preguntará cómo es

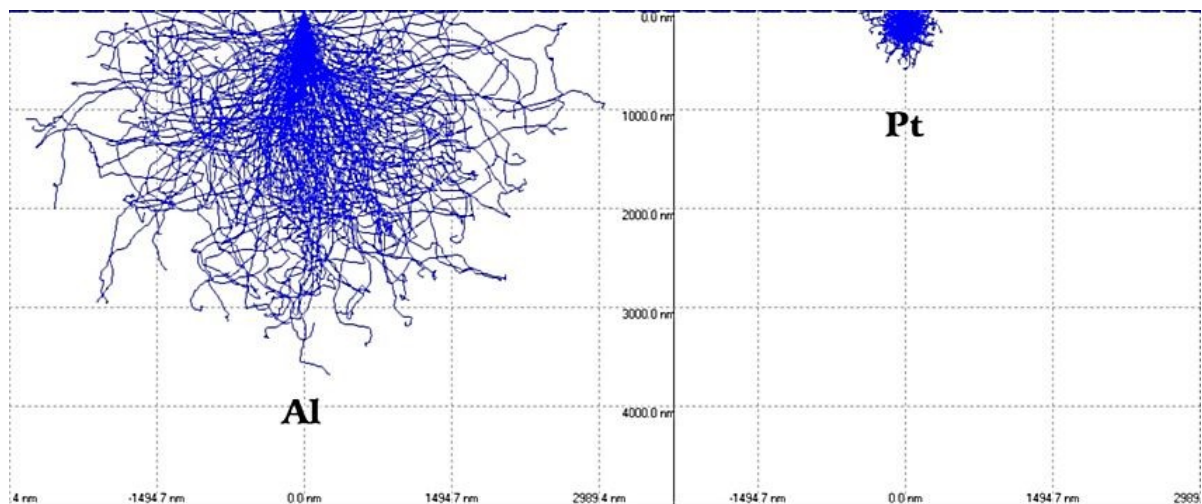
<sup>2</sup> Hay una probabilidad de interacción o cross-section distinta para cada uno de los efectos que vimos al principio, que varía según el elemento considerado y la energía incidente utilizada.

posible obtener los rayos tipo K del oro (por ejemplo) en un microscopio de barrido cuyo haz electrónico no suele tener más de 30kV, simplemente no tiene suficiente energía.

Que no cunda el pánico, aún tenemos que considerar el rendimiento de fluorescencia de cada elemento, más adelante. No obstante, en estos casos disponemos de los orbitales L y M que tienen energías de ionización menores por lo que, además de poder ser generadores de rayos-X tipo L y M en un microscopio de barrido, tienen una mayor probabilidad de ionización que los K.

### c) Volumen de interacción.

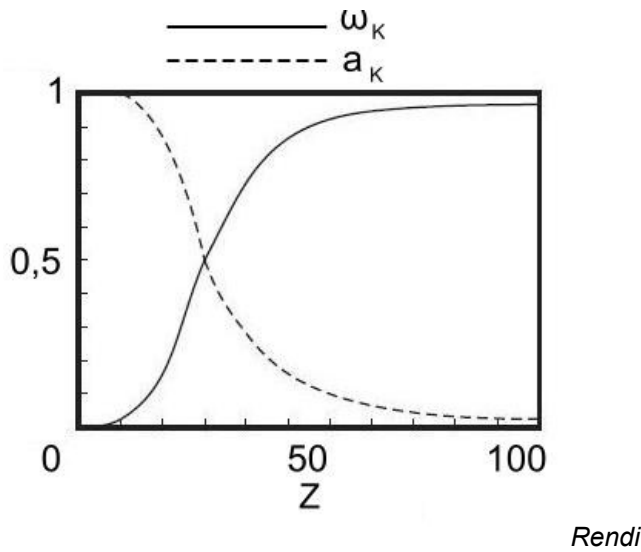
Si sabemos que la muestra tiene  $N$  átomos/ $m^3$  y lo multiplicamos por  $\sigma$  obtenemos  $\sigma_T$  o cross-section total, cuyas unidades vienen expresadas en  $m^{-1}$ . El inverso de esta cifra es lo que se conoce como *mean free path* ( $\lambda$ ), que podríamos traducir como trayectoria media sin interacción, es decir, la distancia media que recorrería un electrón antes de interactuar con un átomo de la muestra. Haciendo uso de estos parámetros en los algoritmos de simulación de Monte Carlo, podemos predecir cual será el volumen de interacción del haz con la muestra, fundamental para saber hasta que profundidad está penetrando el haz y que resolución lateral podemos esperar del análisis. En un microscopio de barrido el mínimo volumen de muestra analizado es del orden de  $1 \mu m^3$ . Como ejemplo, reproducimos el volumen de interacción de un haz de 20 kV y 20 nm de radio en una muestra de aluminio y otra de platino:



Simulación realizada con el programa Casino v2.42. Los dos gráficos están a la misma escala.

### d) Rendimiento de fluorescencia ( $\omega$ ).

Como dijimos al principio del documento, la producción de un fotón de rayos-X al interactuar un electrón incidente con un electrón de la muestra, es un suceso que compite directamente con otro posible efecto: la producción de un electrón Auger. Pues bien, el rendimiento fluorescente mide el porcentaje de éxito (entre 0 y 1) en la producción de rayos-X de cada elemento al ser ionizado. Para los orbitales K, se sabe que el rendimiento de fluorescencia es aproximadamente:  $\omega_K = Z^4/(10^6+Z^4)$



*miento de fluorescencia ( $\omega$ ) y Auger ( $a$ ) de los orbitales K en función del n° atómico*

Como puede observarse, existe una gran diferencia en la producción de rayos X entre los elementos ligeros y pesados. Así, mientras para el carbono el rendimiento de fluorescencia es de 0.0027, para el oro es de 0.9. Si recordamos lo que ocurría con la probabilidad de ionización, vemos que aquí cambian las tornas y son los elementos más ligeros los que nos complican las cosas con su bajo rendimiento en la emisión de rayos X.

#### e) Absorción.

Los rayos-X, al igual que los electrones acelerados, son radiaciones ionizantes. Es decir, los rayos-X generados en nuestra muestra por el haz de electrones a su vez pueden interactuar con los átomos circundantes, ser absorbidos y arrancar electrones o nuevos fotones de los mismos, como ya vimos. En la práctica, esto significa que tenemos que asumir que una parte de los rayos-X generados no van a escapar de la muestra y por tanto no van a poder ser detectados. La fracción de rayos-X que escapan de la superficie y pueden ser detectados y contabilizados puede calcularse mediante la fórmula de Beer:

$$I = I_0 * e^{-(\mu\rho x)}$$

donde  $I_0$  es la cantidad total de rayos-X generados,  $\mu$  es el *coeficiente de absorción másica* del elemento considerado ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ),  $\rho$  es su densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y  $x$  la distancia que tienen que atravesar los rayos-X antes de escapar de la muestra (cm). El coeficiente de absorción másica es muy variable, dependiendo de la energía de los rayos-X y del elemento absorbente.

#### f) Fluorescencia.

Como decíamos, la absorción de un fotón por un átomo puede resolverse o bien con la emisión de un electrón (Auger) o bien con la emisión de otro fotón. En este punto vamos a considerar los rayos-X secundarios, que son producidos por la radiación primaria. Para que un fotón de rayos-X excite la generación de otro en un átomo, debe

tener una energía siempre superior a la energía de ionización del orbital afectado en dicho átomo, y las probabilidades son mayores cuanto más próximas sean ambas energías. Y aún más, esta radiación secundaria puede generar una radiación terciaria, y puede llegar a alterar la intensidad de radiación característica del elemento más ligero de una muestra hasta en un 30% superior a su valor normal, sin la compañía de otros elementos.

Para resumir, hemos visto como la emisión de rayos-X de cada elemento va a constar de una serie de *energías emitidas* (más variada cuanto mayor número atómico) de valor descendente (K, L, M...) de las cuales podremos utilizar sólo aquellas que sea capaz de excitar el haz electrónico del microscopio utilizado. Hemos puesto de manifiesto que la intensidad<sup>(3)</sup> de señal generada por cada elemento va a depender de su *número atómico*, y que según subamos o bajemos por la tabla periódica la *probabilidad de ionización* y el *rendimiento fluorescente* de cada elemento van a implicar factores de corrección contrapuestos. Ha quedado claro que el volumen de muestra analizado es variable dependiendo de la propia naturaleza de la muestra. Y por último tenemos unos rayos-X generados que en parte van a generar una *fluorescencia* no deseada, en parte van a ser *absorbidos* por la propia muestra y de la parte que queda, una parte conseguirá alcanzar el detector. Parece que el horizonte analítico comienza a nublarse.

Afortunadamente, la mayoría de estos parámetros ya han sido calculados, experimentados (en mayor o menor medida) e incluidos en el software de nuestro equipo de microanálisis para facilitarnos la vida. Por tanto, tenemos la nave a punto, y sólo es necesario pilotarla con precaución para poder sobrevolar esas amenazadoras nubes de incertidumbre y llegar exitosos a nuestro destino.

### **3. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO**

El *análisis cualitativo* se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, sabiendo que cada energía es característica del tránsito orbital de determinados electrones en cada elemento. Es más sencillo para elementos más ligeros (a partir del boro) y un poco más complicado para elementos más pesados, ya que el número de energías emitidas va aumentando con el número de orbitales. No obstante, como los valores de las distintas energías están lo suficientemente estudiados y definidos, el software del equipo de microanálisis suele hacer un buen trabajo en la detección e identificación de los distintos elementos. A veces puede presentar problemas el solapamiento de picos en el espectro debido a la similitud de energías de orbitales de distintos elementos. Por ejemplo, la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan próximas que se solapan en el espectro, por lo que hay que tener en cuenta estos casos y utilizar líneas alternativas (si es posible) para la identificación. No obstante el software de los equipos suele disponer de algoritmos de deconvolución que resultan muy útiles para resolver este problema.

En cuanto al *análisis cuantitativo*, es un asunto más complejo, sobre todo si exigimos unos márgenes de error reducidos, aunque con paciencia y trabajo escrupuloso puede conseguirse. En función de la naturaleza de la muestra a analizar, tendremos que tener muy en cuenta los elementos que la componen, y diseñar una calibración a medida para llegar a los resultados deseados con una estimación objetiva de la fiabilidad de los datos obtenidos. Para reflexionar sobre la dificultad de este tipo de análisis, vamos a ver un ejemplo.

<sup>3</sup> No confundir *intensidad* de la señal con *energía* de la señal. Cuando hablamos de intensidad nos referimos al nº de fotones por segundo emitidos, independientemente de la energía de estos.



Supongamos que tenemos una muestra que contiene níquel, aluminio y molibdeno (Ni-Al-Mo), y vamos a analizarla utilizando un haz electrónico de 20 kV. Al tocar la superficie de la muestra, dicho haz tendrá una energía óptima para excitar los rayos K del Ni (7.5 keV), menos que óptima para los del Al (1.5keV), y muy justita para arrancar algunos rayos K del Molibdeno (17.5 keV) así que de este último tendremos que utilizar los rayos L (2.3 keV). Pero el haz electrónico según vaya penetrando en la muestra irá perdiendo energía, así que a determinada profundidad esos electrones perderán la capacidad de arrancar rayos K del Ni, aunque al mismo tiempo aumentará su capacidad de arrancar los rayos K del Al y los rayos L del Mo. Por tanto la intensidad de la señal generada por cada elemento variará con la profundidad alcanzada por el haz en la muestra. Pero esos rayos-X deben salir a la superficie de la muestra para alcanzar el detector, para lo cual tendrán que atravesar un espesor variable dependiendo de la profundidad a la que han sido generados. En ese trayecto interior, los rayos-X de menor energía podrán ser absorbidos por los elementos de mayor número atómico, al mismo tiempo que los rayos-X de mayor energía podrán producir fluorescencia de los orbitales L de los elementos de mayor número atómico y de los orbitales K de los elementos de menor número atómico. Además, al tener mayor capacidad de penetración, estos rayos-X podrían excitar la emisión de zonas próximas pero externas al volumen de interacción del haz electrónico, por lo que habrá que tener en cuenta la vecindad de la zona analizada con otras que no queremos analizar. Por supuesto la influencia de cada uno de estos efectos en la señal finalmente captada por el detector variará con la concentración relativa de cada elemento en la muestra, así como con su distribución espacial. Con estos mimbres, si además se diera la circunstancia de que la muestra no es homogénea (a nivel microscópico) y/o la superficie es irregular, cualquier parecido con un análisis cuantitativo fiable sería debido sólo al azar.

Podemos empezar tomar conciencia de que intentar calibrar un equipo de EDS para predecir como responderá con exactitud al haz electrónico cada posible combinación de elementos es hoy por hoy una tarea inabarcable. Por tanto, si queremos realizar un análisis cuantitativo con un error aceptable (menor de un 5% relativo) es necesario realizar una calibración de la respuesta del equipo específica para los elementos de las muestras que queramos analizar, por medio de estándares que hayan sido previamente certificados por EPMA. Los distintos procedimientos de calibración se escapan del ámbito de este documento, pero existe una amplia literatura sobre el tema que puede y debe ser consultada a la hora de abordar esta tarea.

No obstante, el software del equipo EDS posee unas tablas internas con constantes determinadas experimentalmente, que pueden utilizarse para calcular un análisis cuantitativo rápido, con un margen de error de hasta un 20% relativo, aproximadamente. Aunque en principio parezca un margen elevado, en la práctica, si conocemos la muestra que estamos observando, será una información suficiente para complementar a la imagen obtenida en el microscopio. En cuanto al límite de detección de elementos minoritarios, puede llegar a ser de entre el 1% y el 0.1% en peso de MMF (Minimum-detectable Mass Fraction), o bien hasta  $10^{-20}$  gramos de MDM (Minimum Detectable Mass).

En todo caso hay que recordar la diferencia de estos equipos con una microsonda EPMA, que es la herramienta adecuada para realizar un análisis cuantitativo. El EPMA está diseñado para realizar análisis por rayos-X precisos, siendo la captura de imágenes un complemento extra. El microscopio electrónico está diseñado para captar imágenes de calidad, siendo el análisis por rayos-X un añadido muy útil.

#### **4. EDX EN MICROSCOPIA DE BARRIDO**

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizan muestras relativamente gruesas (en comparación con el MET), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, como vimos, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra. Existen programas comerciales como Electron Flight Simulator que permiten obtener una estimación bastante aproximada de éste y otros datos de interés para el investigador, aunque si está corto de presupuesto tiene como alternativa el programa Casino (monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids) que es gratuito (<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>).

Al utilizar un haz electrónico de bajo kilovoltaje, el MEB no puede excitar las líneas K de los elementos con mayor número atómico, teniendo que recurrir a las líneas L y M antes que el MET. Esto es un pequeño handicap para el análisis cuantitativo en el MEB, ya que los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K. Por otra parte, al ser menos agresivo con la muestra, permite analizar materiales sensibles que serían rápidamente degradados en el MET.

La gran ventaja del MEB es que se pueden analizar muestras sin apenas preparación (para análisis cualitativo), y si es lo suficientemente pequeña para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico en forma alguna.

#### **5. EDX EN MICROSCOPIA DE TRANSMISION**

En el MET se utilizan muestras muy delgadas, por lo que el volumen de interacción es mucho menor que en el MEB. Esto le proporciona una ventaja, una *mayor resolución espacial del análisis*. Para conseguirla no obstante, es necesaria una laboriosa tarea de adelgazamiento de la muestra o bien una búsqueda de las zonas más delgadas en muestras trituradas, y hay que lidiar con una menor emisión de rayos-X. Esto obliga a un mayor tiempo de exposición y recolección, lo que puede ocasionar problemas de contaminación y deriva de la muestra. En todo caso esto solo plantea un problema si pretendemos cuantificar, ya que se recomienda adquirir un mínimo de 10.000 cuentas de cada elemento para poder reducir el error en las lecturas al 1%.

Otra desventaja del MET en el análisis cuantitativo es que resulta complicado saber el espesor de la zona que se está analizando<sup>(4)</sup>, lo que genera incertidumbre a la hora de calcular las correcciones necesarias de absorción y fluorescencia. Este es uno de los mayores problemas en la tarea de calibrar el equipo, ya que necesitaremos patrones (y muestras) de un espesor conocido y regular si pretendemos despreciar los efectos de absorción y fluorescencia en los mismos, como suele hacerse por el método tradicional de Cliff y Lorimer.

Sin embargo el MET consigue gracias a la mayor energía de su haz electrónico una mayor relación entre la señal útil y la radiación de fondo (bremsstrahlung), lo cual es ventajoso para reducir el porcentaje de error en las mediciones. Además permite obtener las líneas K de más elementos que el MEB, que son más interesantes a la hora de efectuar los cálculos cuantitativos como ya vimos.

---

<sup>4</sup> Hay un método para averiguar el espesor midiendo la intensidad de la radiación de fondo (bremsstrahlung), pero igualmente precisa de un laborioso trabajo previo de calibración.

## **6. CONCLUSIONES**

Con la lectura de este texto hemos querido poner de manifiesto las dificultades a las que se va a enfrentar el investigador cuando aborde el análisis cualitativo y cuantitativo de sus muestras. Si se conocen las limitaciones de la técnica y son tenidas en cuenta a la hora de interpretar los resultados, se evitará frustraciones y horas de trabajo perdidas. Solo mediante un buen conocimiento de la muestra, de como ésta reaccionará bajo el haz de electrones y los procesos que darán lugar a la emisión característica de rayos X, podrá obtener unos resultados que, aunque con ciertas limitaciones, le proporcionarán una muy valiosa información adicional en su investigación.

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

1. A.J.Garratt-Reed y D.C.Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope* (BIOS Scientific Publishers Limited, 2003).
2. Murr, Lawrence E., *Electron and Ion Microscopy and Microanalysis : Principles and Applications* (MARCEL DEKKER, INC., 1991).
3. Brent Fultz y James Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001).
4. L. Reimer y H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy* (Springer Science+Business Media, 2008).
5. S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* (Cambridge University Press, 2005).
6. David B. Williams y C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy - libro IV: Spectrometry* (Plenum Press, 1996).
7. G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data* ( Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).